

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau (†), J. M. VAN BEMMEL-Leiden, W. BILTZ-Clausthal,
B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ
FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., F. HABER-Karlsruhe,
W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, J. H. VAN'T HOFF-Berlin,
K. A. HOFMANN-München, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-
Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-
Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-
München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-
Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-
Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London,
R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Sechshundsechzigster Band.

Mit 38 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1910.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 3. März 1910.

	Seite
ARTHUR ROSENHEIM und FRANZ KOHN, Zur Kenntnis des sog. Molybdändichlorids. (27. November 1909.)	1
MAX GRÖGER, Über leichtlösliche Schwermetallsalze der Dichromsäure. (31. Dezember 1909.)	7
FR. DOERINCKEL, Einige Messungen von Kongulationswärmen kolloidaler Lösungen. Mit 7 Figuren im Text. (30. Dezember 1909.)	20
H. W. FISCHER, Über positives Eisenoxydhydrat. Mit 1 Figur im Text. (7. Januar 1910.)	37
FRITZ EPHRAIM und HERMANN FEIDEL, Über Arsenigmolybdate. (22. Januar 1910.)	53
W. WAHL, Über Kobalt-Goldlegierungen. LXXIII. Mit 3 Figuren im Text. (10. Januar 1910.)	60
F. KOREF, Über das Gleichgewicht bei der Schwefelkohlenstoffbildung. Mit 5 Figuren im Text. (25. Januar 1910.)	73
W. HERZ, Über gegenseitige Löslichkeitserhöhung. Mit 1 Figur im Text. (21. Januar 1910.)	93
ARTHUR ROSENHEIM, Die Cyanide des Molybdäns. Berichtigung. (20. Januar 1910.)	95

Heft 2.

Ausgegeben am 21. März 1910.

GREGORY PAUL BAXTER und GRINNELL JONES, Revision des Atomgewichtes von Phosphor. I. (2. Januar 1910.)	97
ERNST RUPPIN, Die Alkalinität des Meerwassers. Mit 2 Figuren im Text. (10. Januar 1910.)	122
R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN, Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid, sowie über die „basische Fällung“. (27. Januar 1910.)	157
E. H. ARCHIBALD, Das Atomgewicht des Platins. Mit 4 Figuren im Text. (5. Januar 1910.)	169
G. TSCHERMAK, Über Tensionen und Entwässerungsgeschwindigkeiten pulveriger Kieselsäuren. Mit 2 Figuren im Text. (10. Februar 1910.)	199
PAUL RÖHLAND, Über die Hydrosulfate und Sulfate des Bariums und Calciums. (2. Februar 1910.)	206

Heft 3.

Ausgegeben am 11. April 1910.

N. KONSTANTINOW, Über die Phosphide des Eisens. Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel. (16. Dezember 1909.)	209
THEODORE W. RICHARDS und HOBART HURD WILLARD, Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor. Mit 4 Figuren im Text. (15. Januar 1910.)	229
A. THIEL und H. KOELTSCH, Studien über das Indium. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (1. Februar 1910.)	288
J. M. VAN BEMMEL, Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikatgesteine in der Erdrinde. Mit 1 Figur im Text. (7. Februar 1910.)	322
W. HERZ, Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Chloride. Mit 1 Figur im Text. (6. März 1910.)	358

Heft 4.

Ausgegeben am 9. Mai 1910.

J. HOFFMANN, Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff- und Chlorstrom und über den mutmaßlichen chemischen Charakter der Boride. (16. Februar 1910.)	361
EDWARD THORPE und ARTHUR GORDON FRANCIS, Das Atomgewicht des Strontiums. Mit 1 Figur im Text. (28. Januar 1910.)	400
O. HÖNIGSCHMID, Bemerkungen zu Kolbs Untersuchung über Calciumsilicide. (12. Februar 1910.)	414
THEODORE W. RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER, Die Vakuumkorrektion für das scheinbare Gewicht eines Salzes. (22. Februar 1910.)	418
HEINRICH BILTZ und OTTO HÖDTKE, Über die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitroso-phenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse. (17. März 1910.)	426
CLAUDE C. PERKINS, Die gravimetrische Bestimmung von freiem Brom und Chlor, gebundenem Jod und Oxydationsmitteln durch metallisches Silber. (24. Februar 1910.)	432
HILLRINGHAUS und HEILMANN, Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emailledarstellung. (31. März 1910.)	436
R. TH. GLAUSER, Über Thalloselenat, $(\text{Ti}_2\text{SeO}_4)$. (21. März 1910.)	437

Register für die Bände 64—66.

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 66.

Zur Kenntnis des sogenannten Molybdändichlorids.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und FRANZ KOHN.

(VIII. Mitteilung: Über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.)¹

BLOMSTRAND² beschreibt in seinen ausführlichen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns ein Chlorid bzw. Bromid, das auf jedes Atom Molybdän zwei Atome Halogen im Molekül enthält. Das eigentümliche Verhalten dieser Stoffe, die durch Erhitzen der entsprechenden Trihalogenide im Kohlensäurestrom und dabei eintretender Zerlegung derselben in die vorliegenden Verbindungen und Tetrahalogenide dargestellt werden, ihre große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel wie Salpetersäure und Königswasser, die anormalen Reaktionen eines Teiles des in ihnen enthaltenen Halogens veranlassen ihn, die Bruttoformel zu verdreifachen und sie mit der Formel $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ bzw. $[\text{Mo}_3\text{Br}_4]\text{Br}_2$ als Chlorid bzw. Bromid komplexer zweiwertiger Kationen aufzufassen. BLOMSTRAND stellte zahlreiche Salze, Doppelsalze und Hydrate dieser Verbindungen her, die diese Annahme zwar bestätigten, jedoch zum Teil analytisch nicht einwandfrei untersucht sind, wie weiter unten nachgewiesen werden wird. Ein Schüler BLOMSTRANDS A. ATTERBERG³ beschrieb dann bald darauf in einer nicht mehr zugänglichen Dissertation⁴ zahlreiche Salze des bromhaltigen Kations. Wenig später untersuchten dann P. LIECHTI und B. KEMPE⁵ die wasserfreie Chlorverbindung und ein daraus entstehendes Hydrat und bekamen für letzteres Werte, die von den Resultaten BLOMSTRANDS etwas abweichen. Endlich haben sich W. MUTHMANN und W. NAGEL⁶ mit diesen Verbindungen beschäftigt und besonders durch ebullioskopische

¹ VII. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* 65, 166.

² *Journ. prakt. Chem.* 71, 449; 77, 88; 82, 433.

³ *Jahresberichte* 1872, 260.

⁴ Upsala.

⁵ *Lieb. Ann.* 169 (1873), 354.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 2009.

Molekulargewichtsbestimmungen des wasserfreien Chlorids in absolutem Alkohol die trimolekulare Formel BLOMSTRANDS experimentell bestätigt.

Zur Darstellung des wasserfreien Chlorids wurde bei den vorliegenden Versuchen metallisches Molybdän verwandt, das nach dem aluminothermischen Verfahren gewonnen wurde.¹ Es gelang trotz zahlreicher Versuche bisher nicht das schon von BLOMSTRAND angegebene und von den anderen Bearbeitern dieses Gegenstandes angewandte Darstellungsverfahren für das Chlorid, das besonders in bezug auf die Ausbeute sehr wenig befriedigt, wesentlich zu verbessern. Zur Erhitzung der Chloride wurde ein elektrischer Drahtwiderstandsofen verwendet, der eine gleichmäßigere Temperaturregulierung gestattete als die Gasverbrennungsöfen.

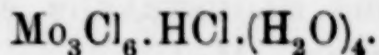
Das wasserfreie gelbe Molybdändichlorid ist außerordentlich schwer rein zu erhalten; es enthält meist andere Molybdänchloride beigemischt, die nur durch Behandlung mit mäßig verdünnter Salpetersäure oder auf mechanischem Wege getrennt werden können. Es löst sich in konzentrierter Salzsäure leicht auf: mit tiefgelber Farbe, wenn es rein ist, mit blaugrüner wenn andere Chloride beigemischt sind, und aus dieser Lösung erhält man beim Einengen auf dem Wasserbade tiefgelbe Krystallnadeln, die BLOMSTRAND allerdings nur auf Grund einer Molybdän- und einer Trockenrückstandsbestimmung als ein Hydrat $\text{Mo}_3\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ansprach.

Von dieser Verbindung wurden größere Mengen dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Chlorwasserstoffsäure 1.12 gereinigt.

Die sorgfältigen Analysen dieser Verbindung führten nun zu Resultaten, die mit der von BLOMSTRAND angenommenen Formel nicht in Einklang zu bringen waren. Sie wurden auf verschiedenen Wegen gewonnen. Die abgewogene Substanz wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, das Molybdän durch Zusatz von etwas Ammoniumpersulfat oxydiert, die Lösung mit Schwefelammonium digeriert und durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Molybdänsulfid gefällt, das als Molybdäntrioxyd zur Wägung gebracht wurde. Im Filtrate wurde das Chlor bestimmt. Bei anderen Bestimmungen wurde die Substanz im Wasserstoffstrome erhitzt, der entweichende Chlorwasserstoff in Ammoniak absorbiert und als Silberchlorid bestimmt und das zurückbleibende

¹ A. ROSENHEIM und H. BRAUN, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 311.

metallische Molybdän gewogen. Die zahlreichen Bestimmungen ergaben übereinstimmend die Formel:



Mo:	47.80	47.69	47.70	47.76	47.53	%
Cl:	40.54	40.81	40.79	40.27	40.60	40.03 39.98 %

	Berechnet:	Gefunden im Mittel:
Mo	47.28	47.69 %
Cl	40.73	40.43
H ₂ O	11.99	11.88

Nach diesem Resultat unterscheidet sich die Formel der Substanz von der Annahme BLOMSTRANDS durch den Ersatz zweier Mol. H₂O durch 1 Mol. HCl, was infolge der annähernden Gleichheit der Molekulargewichte [(H₂O)₂ = 36; HCl = 36.5] bei den von BLOMSTRAND ausgeführten Bestimmungen des Molybdängehaltes und Trockenrückstandes nicht zutage treten konnte.

Dafs die Verbindung tatsächlich Chlorwasserstoff gebunden enthält, geht daraus hervor, dafs sie im geschlossenen Gefäfse in einer Chlorwasserstoffatmosphäre absolut haltbar ist, an der Luft unter Annahme einer grünlichen Färbung Salzsäure schnell abgibt, dann aber beim Überleiten von gasförmiger Salzsäure die ursprüngliche tiefgelbe Farbe wieder annimmt. LIECHTI und KEMPE hatten schon beobachtet,¹ dafs „den Krystallen etwas Salzsäure hartnäckig anhaftet“ und hatten dadurch, dafs sie diese Beobachtung nicht genügend berücksichtigten, schwankende Analysenwerte erhalten, welche die sichere Aufstellung einer Formel nicht zuliefen.

Um zur weiteren Aufklärung dieser komplizierten Bruttoformel die Wertigkeit des Molybdäns in dieser Verbindung zu ermitteln, wurden gewogene Mengen der Substanz mit ammoniakalischer Silberlösung digeriert, wobei unter Abscheidung äquivalenter Mengen metallischen Silbers das Molybdän zu sechswertigem Molybdän oxydiert wird.

0.5123 g	Substanz	ergaben auf diese Weise	1.0598 g	Ag
0.5548 g	„	„	1.1518 g	Ag.

Aus diesen Bestimmungen folgt, dafs

- I. 1 Mol. Mo₃Cl₆HCl.4H₂O (Molgew. = 609.5) 11.7 Atome Ag
 - II. 1 „ Mo₃Cl₆HCl.4H₂O 11.9 „ Ag
- reduzieren. Die drei im Mol. der Verbindung enthaltenen Mo-

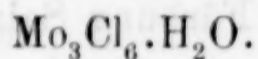
¹ Lieb. Ann. 169, 358.

lybdänatome nehmen beim Übergang in sechswertiges Molybdän 12 Valenzen auf und mithin liegt, der bisher experimentell noch nicht bewiesenen Annahme BLOMSTRANDS entsprechend, eine Verbindung des zweiwertigen Molybdäns vor.

Wurden weiterhin gewogene Mengen der Substanz im Chlorwasserstoffstrome, um eine Zersetzung in Oxychloride möglichst zu vermeiden, erwärmt, so trat schon bei 100° Gewichtskonstanz ein, und weiteres Erhitzen bis 130° brachte keine weitere Veränderung hervor, als dafs die Substanz sich dabei etwas dunkler färbte, während sie beim Abkühlen aber die hellgelbe Farbe wieder annahm. Es zeigte sich, dafs das angelagerte Mol. Chlorwasserstoffsäure und 3 Mol. Wasser abgespalten wurden, während 1 Mol. Wasser fest gebunden blieb.

Trockenverlust berechnet für $\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$: 14.81 %
 „ gefunden bei 100—130°: 14.84 14.71 14.97 %

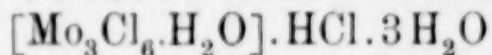
Die Analysen des Trockenrückstandes bestätigten diese Ergebnisse, denn derselbe entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel



	Berechnet:	Gefunden:
Mo	55.52	56.44 55.88
Cl	41.02	40.90 41.10 41.30 %
H ₂ O	3.46	2.74 %

Wird die Verbindung längere Zeit über 130° auf ca. 200° erhitzt, so tritt teilweise Zersetzung ein, sie verliert auch das letzte Mol. Wasser. (Trockenverlust: 18.84 %; berechnet für $\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$: 17.81 %.) Beim Glühen wird die Substanz vollständig zersetzt.

Nach diesen Ergebnissen müfste man der Verbindung die Konstitutionsformel



zuerteilen, wenn nicht BLOMSTRAND nachgewiesen hätte, dafs der hier ein „Kern“ enthaltene Bestandteil Mo_3Cl_6 seinerseits noch zwei ionisierbare Chloratome enthielt. Tatsächlich bestätigte sich diese Beobachtung auch für die vorliegende Verbindung, wenn man wie BLOMSTRAND verfuhr. Die Substanz wurde in Kalilauge gelöst, die klare Lösung mit Essigsäure versetzt und der ausfallende gelbweisse Niederschlag abfiltriert. Eine Chlorbestimmung im Filtrat zeigte, dafs von den sieben Chloratomen der Verbindung Mo_3Cl_6 .

HCl.4H₂O tatsächlich drei gefällt waren und mithin der gelbweisse Niederschlag die Formel Mo₃Cl₄(OH)₂ haben mußte.

Berechnet Cl₃ aus Mo₃Cl₆.HCl.4H₂O: 17.46 %.

Gefunden: 17.96 %.

Diese Methode zur Bestimmung der ionisierbaren Chloratome ist jedoch etwas gewaltsam. Die Verbindung Mo₃Cl₆.HCl.4H₂O löst sich mit gelber Farbe klar in kaltem Wasser; nach wenigen Minuten jedoch scheidet sich aus dieser Lösung ein feinpulveriger gelber Niederschlag ab, der allerdings erst durch längeres Erwärmen der Lösung vollständig zur Abscheidung gebracht wird. Im Filtrate einer solchen Fällung, die durch mehrstündiges Erhitzen herbeigeführt war, ergab eine Chlorbestimmung eine wesentlich geringere Menge dissoziierten Chlors.

Berechnet HCl aus Mo₃Cl₆.HCl.4H₂O: 5.82 %.

Gefunden: 9.01 %.

Hiernach erscheint es sehr wahrscheinlich, daß ursprünglich durch Wasser nur das Mol. Chlorwasserstoff abgespalten wird und daß folglich die obige Konstitutionsformel den experimentellen Beobachtungen entspricht. Über die Konstitution des Kerns: [Mo₃Cl₆.H₂O] läßt sich vorläufig nichts sagen.

BLOMSTRAND hat eine Reihe von Verbindungen des Molybdändichlorids mit Alkalihalogeniden beschrieben, denen er auf Grund seiner analytischen Resultate die allgemeine Formel M'₂Mo₃R₈.2H₂O (M' = K, NH₄; R = Cl, Br, J) zuerteilt. Allerdings hat er nirgends vollständige Analysen, sondern überall nur einige Einzelbestimmungen ausgeführt.

Wurde eine konzentrierte Lösung der Verbindung Mo₃Cl₆.HCl.4H₂O in Salzsäure 1.12 mit Ammoniak versetzt, so daß die Lösung noch stark sauer blieb, so schied sich beim Stehen ein Gemisch feiner gelber Nadeln mit Ammoniumchlorid aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Salzsäure wurde die Verbindung nach Möglichkeit von Chlorammonium getrennt. Die Analysenwerte, die mit vier verschiedenen Darstellungen erhalten wurden, ließen die sichere Aufstellung einer Formel nicht zu.

Gefunden:

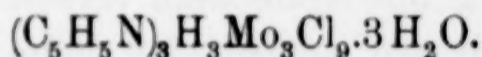
NH ₄	5.60	5.51	5.11 %	
Mo	50.94	50.34	50.91	51.96 %
Cl	43.98	43.65	44.28	42.38
H ₂ O	BLOMSTRAND findet Cl: 44.37 %			

	Berechnet auf			
	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{NH}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7$	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ BLOMSTRAND
NH_4 :	3.15 %	6.30 %	3.25 %	5.58 %
Mo:	50.35	50.35	51.98	44.75
Cl:	43.35	43.35	44.77	44.07
H_2O :	3.15	—	—	5.60

Die gefundenen Werte stimmen am besten auf die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7(\text{NH}_3)$, die jedoch nach der Darstellung der Substanz aus saurer Lösung wenig wahrscheinlich erscheint; sie stimmen nicht auf die nach der Bildungsweise wahrscheinlichsten Formeln $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_7$, da der Ammoniakgehalt stets beinahe doppelt zu hoch gefunden wurde.

Auf die Formel BLOMSTRANDS endlich $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stimmen die gefundenen Werte für Molybdän ganz und gar nicht. Diese wurden gewonnen, indem Molybdänsulfid zur Abscheidung gebracht und als Molybdäntrioxyd gewogen wurde und in anderen Fällen, indem die Verbindung im Wasserstoffstrome geglüht und das verbleibende metallische Molybdän gewogen wurde. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen befriedigend überein. Die Frage nach der Zusammensetzung dieses Stoffes muß daher vertagt werden bis noch andere analoge Verbindungen mit anorganischen Halogeniden untersucht sind.

Wurde eine Lösung von $\text{Mo}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in alkoholische Chlorwasserstoffsäure mit einer alkoholischen Lösung von Pyridiniumchlorid versetzt, so krystallisierte in tiefgelben Nadeln ein reines Pyridiniumdoppelsalz in fast quantitativer Ausbeute aus. Die Analyse dieser mehrfach dargestellten Verbindung führte zu der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{HMoCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder wenn man dieselbe entsprechend den übrigen Verbindungen des „Dichlorids“ verdreifacht:



	Gefunden:	Berechnet:			
N	4.66	5.07	5.15	4.68	4.30 %
Mo	32.03	32.19	32.08	31.65	31.66 32.31 %
Cl	35.45	35.15	36.39	35.56	%

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 26. November 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1909.

Über leichtlösliche Schwermetallsalze der Dichromsäure.

Von

MAX GRÖGER.

Nachdem G. GRÜSS und O. UNGER¹ sich vergeblich bemüht hatten, die leichtlöslichen Schwermetallsalze der Dichromsäure in Krystallen zu erhalten, veröffentlichte J. SCHULZE² die Ergebnisse einer schon im Jahre 1863 ausgeführten Arbeit, durch welche es ihm gelungen war, die Dichromate von Kupfer, Cadmium und Zink durch Absättigung kalter Chromsäurelösung mit einem Überschuss der Carbonate dieser Metalle, Filtrieren und Verdampfen der Lösungen im Vakuum bei niedriger Temperatur krystallisiert zu erhalten.

Warum aber gerade nur das zeitraubende Eindunsten der Lösungen im Vakuum zu Krystallen führt, nicht aber das rasche Verdampfen bei erhöhter Temperatur, hat SCHULZE nicht aufgeklärt. Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche, welche, wie hier schon im voraus gesagt werden soll, die Angaben SCHULZES vollauf bestätigen, wurden in der Absicht angestellt, hierüber Aufklärung zu schaffen.

Die Carbonate der Metalle, die auch bei dieser Arbeit zur Darstellung der Chromate dienten, wurden, um sie möglichst alkalifrei zu erhalten, aus einer mit Kohlensäure gesättigten halbmolaren Ammoniumcarbonatlösung durch allmähliches Zutropfen von etwas weniger als der äquivalenten Menge halbmolarer Metallchloridlösung in der Kälte ausgefällt. Die Niederschläge wurden solange unter der Mutterlauge belassen, bis die wiederholt ausgeführte mikroskopische Prüfung keine Änderung mehr erkennen liefs, dann wurden sie abfiltriert, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bei Zimmertemperatur trocknen gelassen und dann analysiert. Hierauf wurden bestimmte Mengen davon in einen Kolben aus Jenenserglas eingewogen und aus einer Meßpipette die zur Bildung der Dichromate berechneten Mengen Chromsäurelösung (etwa 50—70 ccm) langsam zufließen gelassen. Für alle Versuche wurde doppelt-molare Chromsäurelösung (200.2 g CrO_3 in 1 l enthaltend) benutzt.

¹ Z. anorg. Chem. 8, 6.

² Z. anorg. Chem. 10, 148.

Zinkdichromat.

Bei der Auflösung des Zinkcarbonats in der berechneten Menge Chromsäure blieb eine Spur eines gelben Niederschlages ungelöst. Die klare rein orange gefärbte Lösung wurde in einer Porzellanschale im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten gelassen. Nach einer Woche etwa begannen aus der inzwischen dunkelbraunrot und dickflüssig gewordenen Lösung körnige Kryställchen sich auszuscheiden. Als eine zur Analyse hinreichende Menge dieser entstanden war, wurden sie aus der Lösung genommen und in ein kleines Trichterchen zum Abtropfen der Mutterlauge gebracht. Die Mutterlauge war aber so dickflüssig, daß ein großer Teil davon an den Kryställchen haften blieb. Da ein Wegwaschen der Mutterlauge durch Wasser wegen der Leichtlöslichkeit der Krystalle nicht ausführbar war, so wurden diese samt der noch anhaftenden Mutterlauge in einer Achatschale rasch zerrieben, dann wurde der Krystallbrei mit dem Platinspatel auf einer porösen Tonplatte ausgepresst, nach dem Einsaugen der Mutterlauge sogleich von der Tonplatte abgenommen und behufs Analyse in ein Wäagegläschen eingeschlossen. Die Analyse ergab:

ZnO	23.99%
CrO ₃	59.11 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	16.90 „

woraus sich das Molekularverhältnis $\text{ZnO}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2.003:3.183$ berechnet, welches der von SCHULZE beschriebenen Verbindung $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Die Krystalle dieses wasserhaltigen Zinkchromats sind, wenn ihnen keine Mutterlauge anhaftet, rein orangerot und vollkommen durchsichtig. In Wasser sind sie leicht und klar löslich.

Ein kleiner Teil der bei 20° von den Krystallen abgetropften Mutterlauge wurde durch Asbest fitriert und analysiert; er enthielt ZnO, CrO₃ und H₂O im Molekularverhältnisse 1:2.02:6.57.

Die Hauptmenge der Mutterlauge wurde wieder in den Vakuumexsiccator gestellt. Es schieden sich zwar wieder körnige Krystalle aus, aber diese waren nicht mehr durchsichtig und rein orangerot, sondern trüb und bräunlich rot gefärbt; auch die Mutterlauge war trüb geworden. Nach drei Wochen war der Inhalt der Schale ganz zu rotbraunen harten krystallinischen Krusten eingetrocknet.

Obwohl nun dieser Trockenrückstand ZnO und CrO₃ immer

noch im Molekularverhältnisse 1:2 enthielt, konnte er nach seinem Verhalten bei der Auflösung nicht mehr für reines Zinkdichromat gehalten werden. Er war zwar in wenig Wasser leicht und klar löslich, allein bei genauerem Zusehen konnte man bemerken, daß zuerst ein gelber Niederschlag sich ausschied, der dann erst allmählich wieder in Lösung ging. Daß der Trockenrückstand nicht einheitlich war, war noch deutlicher zu erkennen, als eine zerriebene Probe davon auf ein Uhrgläschen, eine zweite auf eine poröse Tonplatte gegeben und beide über eine Schale mit Wasser unter eine Glasglocke gestellt wurden. Die erste Probe war nach kurzer Zeit zu einer klaren rotbraunen Lösung zerflossen, die zweite hinterließ auf der Tonplatte eine kleine Menge eines gelben Niederschlages.

Eine Probe der ursprünglichen Lösung des Zinkdichromats wurde auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis ein ganz dicker Brei entstand. Dieser wurde noch heiß auf eine poröse Tonplatte aufgestrichen. Der orangerote Niederschlag, der nach dem Einsaugen der Mutterlauge auf der Tonplatte verblieb, enthielt ZnO und CrO_3 im Molekularverhältnisse 1:1.91.

Auf Grund dieser Beobachtungen muß man annehmen, daß bei zunehmender Konzentration der Lösung das Zinkdichromat zum Teil in ein schwerer lösliches chromsäureärmeres und ein leichter lösliches chromsäurereicheres Chromat zerfällt.

Nach den Untersuchungen von Cox¹ über die schwer löslichen Dichromate von Quecksilber und Blei ist der Bestand dieser Verbindungen an die gleichzeitige Gegenwart freier Chromsäure von bestimmter (ziemlich hoher) Konzentration geknüpft, ist die Konzentration geringer, so wird vom Dichromat Chromsäure an die Lösung abgegeben unter gleichzeitiger Abscheidung unlöslichen Monochromats. Danach ist anzunehmen, daß auch die Krystalle des Zinkdichromats sich rein nur aus einer Lösung ausscheiden können, welche freie Chromsäure enthält, daß also beim Konzentrieren einer Lösung, welche, wie die oben verwendete, ZnO und CrO_3 genau im Molekularverhältnisse 1:2 enthält, neben Zinkdichromat auch Monochromat zur Ausscheidung gelangen muß.

Daß aber der Chromsäureüberschuß, welcher diese Hydrolyse verhindert, in der sehr konzentrierten Lösung des Zinkdichromats nur sehr gering zu sein braucht, zeigt die oben angeführte Analyse der Mutterlauge von den zuerst erhaltenen Zinkdichromatkrystallen.

¹ Z. anorg. Chem. 50, 226.

Da bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge die Konzentration der freien Chromsäure zunehmen, also die Hydrolyse des Zinkdichromats zurückgehen muß, so kann der beobachtete Zerfall dieses Salzes nicht durch Hydrolyse, sondern muß durch eine andere Ursache bedingt sein. Vermutlich ist diese die mit steigender Konzentration zunehmende Neigung der Chromsäure komplexe Salze — Polychromate — zu bilden.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurden 50 ccm der, wie oben beschrieben, hergestellten Zinkdichromatlösung mit 25 ccm der Chromsäurelösung gemischt und im Vakuumexsiccator eingeengt. Nach etwa 2 Wochen schieden sich an der Oberfläche der dunkelbraunroten, aber klaren Lösung Büschel prismatischer Krystalle aus. Einen Tag danach war das Ganze zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die aber noch Mutterlauge einschloß. Eine Probe davon wurde auf der porösen Tonplatte ausgepresst, dann rasch zerrieben, nochmals auf der Tonplatte ausgedrückt und, da sie an der Luft begierig Feuchtigkeit anzog, sofort noch feucht zur Analyse abgewogen. Diese ergab:

ZnO	17.70%
CrO ₃	66.81 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	15.49 „

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis $\text{ZnO}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3.069:3.952$, welches einem Zinktrichromat entspricht. Mit Rücksicht darauf, daß unter den gegebenen Umständen der Wassergehalt der Verbindung zu hoch gefunden werden mußte, ist ihre Zusammensetzung durch die Formel $\text{ZnCr}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auszudrücken.

Die Krystalle dieses Trichromats sind dunkelrot, doch völlig durchsichtig, weit größer und von anderer Form als die des Dichromats. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfließen sie rasch zu einer dunkelrotbraunen Lösung.

Die relativ große Beständigkeit dieses Trichromats macht den oben beschriebenen Zerfall des Dichromats erklärlich.

Cadmiumdichromat.

Auch bei der Auflösung des Cadmiumcarbonats in der berechneten Menge Chromsäure blieb eine sehr geringe Menge eines gelben Niederschlages ungelöst. Beim Verdampfen der filtrierten rein orangeroten Lösung im Vakuum begannen nach einer Woche würfelförmliche orangerote Krystalle sich auszuscheiden, welche aus

der Lösung genommen, von der anhaftenden Mutterlauge auf der Tonplatte so gut als möglich befreit und noch ein wenig feucht zur Analyse abgewogen wurden. Diese ergab:

CdO	36.22 %
CrO ₃	56.21 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	7.57 „

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis CdO : CrO₃ : H₂O = 1 : 1.990 : 1.489; welches dem von SCHULZE¹ beschriebenen Cadmiumdichromat CdCr₂O₇ · H₂O entspricht.

Ein kleiner Teil der Mutterlauge wurde durch Asbest filtriert und analysiert; er enthielt CdO, CrO₃ und H₂O im Molekularverhältnisse 1 : 2.02 : 5.76.

Bei weiterem Einengen der trüb gewordenen Mutterlauge entstanden zunächst noch Krystalle, später undeutlich krystallinische rotbraune Krusten.

Dafs der Trockenrückstand nicht einheitlich war, ergab sich wieder aus seinem Verhalten gegen Wasser, er war darin zwar vollkommen löslich, aber wieder unter Zwischenbildung eines gelben Niederschlages.

Eine Probe des Trockenrückstandes auf der porösen Tonplatte in feuchter Luft zerfließen gelassen, hinterließ einen gelben Niederschlag, der in Wasser nicht mehr vollständig löslich war.

Eine Probe der klaren Lösung des Trockenrückstandes wurde auf dem Wasserbade soweit eingedampft bis sie ganz breiig geworden war und dann noch heiß auf der porösen Tonplatte ausgepreßt. Es blieb auf dieser ein orangegelbes Pulver zurück, welches in Wasser nicht mehr völlig löslich war und CdO und CrO₃ im Molekularverhältnisse 1 : 1.879 enthielt.

Demnach zerfällt auch das Cadmiumdichromat beim Eindampfen seiner Lösung in ein schwerer lösliches chromsäureärmeres und ein leichter lösliches chromsäurereicheres Chromat.

Da nach den bei der Untersuchung des Zinkdichromats gemachten Erfahrungen zu vermuten war, dafs letzteres Cadmiumtrichromat ist, so wurde versucht dieses bisher unbekannte Salz darzustellen. Eine Auflösung von Cadmiumcarbonat in der zur Bildung von Trichromat berechneten Menge der Chromsäurelösung wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

¹ Z. anorg. Chem. 10, 152.

eingeeengt. Die anfangs rein orangerote Lösung ward dabei immer dunkler und dickflüssiger und bedeckte sich schliesslich mit einer dunkelrotbraunen krystallinischen Kruste. Diese wurde abgehoben, auf der Tonplatte in der früher beschriebenen Weise von der noch anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit und sogleich der Analyse zugeführt. Diese ergab:

CdO	27.66 %
CrO ₃	64.68 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	7.66 „

Das daraus berechnete Molekularverhältnis $\text{CdO}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3.000:1.973$ zeigt, dass in der Tat ein solches Cadmiumtrichromat besteht. Sein Wassergehalt entspricht wahrscheinlich der Formel $\text{CdCr}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$; bei der Analyse wurde er höher gefunden, weil das Salz wegen seiner Zerfließlichkeit nicht trocken zur Wägung gebracht werden konnte.

Kupferdichromat.

Die grünstichig gelbbraune Lösung des Kupferdichromats schied beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure sehr dunkle, fast schwarz erscheinende, oktaederähnliche Krystalle aus. Diese wurden aus der Lösung genommen und auf eine poröse Tonplatte gebracht. Nach dem Einsaugen der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge zeigte sich, dass die Krystalle nicht schwarz, sondern tiefrotbraun gefärbt waren; sie wurden zerrieben, nochmals auf einer Tonplatte ausgepresst und dann noch etwas feucht der Analyse unterzogen. Diese ergab:

CuO	25.46 %
CrO ₃	62.76 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	11.78 „

Das daraus berechnete Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1.960:2.045$ entspricht dem von SCHULZE¹ beschriebenen Kupferdichromat $\text{CuCr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Krystalle des Kupferdichromats sind in Wasser leicht löslich, an freier Luft zerfließen sie nicht, wohl aber in über Wasser abgeschlossener.

Eine Probe der bei 24° von den Krystallen abgetropften, durch Asbest filtrierten Mutterlauge enthielt CuO, CrO₃ und H₂O im Molekularverhältnisse 1:2.17:8.39.

¹ Z. anorg. Chem. 10, 149.

Die Hauptmenge der Mutterlauge wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur völlig eintrocknen gelassen. Die rötlich-schwarzen krystallinen Krusten, die dabei zurückblieben, waren wieder nicht einheitlich. In wenig Wasser lösten sie sich unter vorübergehender Ausscheidung eines rotbraunen pulverigen Niederschlages schliesslich vollkommen auf, beim Zerfließen auf der porösen Tonplatte blieb derselbe Niederschlag als ein im Wasser nur teilweise löslicher Rückstand. Beim Eindampfen der klaren Lösung auf dem Wasserbade wurde ein Brei erhalten, der noch heiss auf der Tonplatte ausgepresst, ein rotbraunes Pulver hinterliess, welches CuO und CrO_3 im Molekularverhältnisse 1:1.27 enthielt.

Daraus geht hervor, dass auch Kupferdichromat beim Konzentrieren seiner Lösung zum Teil in ein chromsäureärmeres schwerer lösliches und ein chromsäurereicheres leichter lösliches Chromat zerfällt.

Da ein solches chromsäurereicheres Kupferchromat bis jetzt noch nicht erhalten worden ist, wurde zunächst versucht Kupfertrichromat darzustellen. Eine Auflösung von Kupfercarbonat in Chromsäure, welche CuO und CrO_3 genau im Molekularverhältnisse 1:3 enthielt, wurde über Schwefelsäure im Vakuum eindunsten gelassen. Kurz nachdem die Krystallisation begonnen hatte, wurden die ausgeschiedenen Kryställchen aus der Lösung genommen und auf der Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge so gut als möglich befreit. Da die Mutterlauge sehr dickflüssig war und deshalb nur langsam vom Ton eingesaugt wurde, andererseits aber die Kryställchen an der feuchten Luft zerflossen, so wurde die Tonplatte gleich nach dem Aufstreichen des Krystallbreis in eine Glasdose mit aufgeschliffener Glasplatte eingeschlossen, darin mehrere Stunden belassen und dann erst wurden die darauf verbliebenen Kryställchen zur Analyse abgehoben. Ganz ebenso wurde eine zweite und dritte Krystallfraktion erhalten. Die erste Fraktion bestand aus dunkelrotbraunen oktaederähnlichen Kryställchen, die zweite aus einem Gemenge dieser mit viel kleineren ziegelroten Kryställchen, die dritte Fraktion enthielt nur letztere. Farbe und Form der Kryställchen waren erst deutlich wahrnehmbar, als die anhaftende sehr dunkle und dickflüssige Mutterlauge von der Tonplatte aufgesogen war. Die Analyse ergab:

Molekularverhältnis $\text{CuO}:\text{CrO}_3$	für die	1. Krystallfraktion	1:2.19.
" "	2.	"	1:3.40.
" "	3.	"	1:3.75.
" "	3. Mutterlauge	.	1:3.11.

Danach wird es wahrscheinlich, daß das Kupfertrichromat, welches man in der ursprünglichen Lösung als vorhanden annehmen kann, beim Konzentrieren der Lösung zum Teil in Kupferdichromat und Kupfertetrachromat zerfällt. Wenn dies der Fall ist, so muß das Dichromat die kleinste, das Tetrachromat eine mittlere, das Trichromat die größte Löslichkeit besitzen.

Hierauf wurde versucht Kupfertetrachromat durch Einengen einer Lösung, welche CuO und CrO₃ genau im Molekularverhältnisse 1:4 enthielt, rein darzustellen. Es schieden sich zunächst körnige Kryställchen aus, welche, nachdem die ihnen anhaftende Mutterlauge von der vor Zutritt feuchter Luft geschützten Tonplatte aufgesogen war, tief dunkelrot erschienen. Beim Zerdrücken gaben sie ein karminrotes Pulver. Sie enthielten nur 1.5 % CuO und 96 % CrO₃, bestanden demnach im wesentlichen aus Chromsäureanhydrid.

Die davon abgegossene Hauptmenge der Mutterlauge gab bei weiterem Konzentrieren einen dicken Krystallbrei. Dieser wurde auf eine Tonplatte gestrichen und im verschlossenen Gefäß die Mutterlauge einsaugen gelassen. Es blieb auf der Platte ein mennigroter feinkrystallinischer Niederschlag. Dessen Analyse ergab:

CuO	13.90 %
CrO ₃	79.80 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	6.30 „

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis CuO:CrO₃:H₂O = 1:4.566:2 002.

Die von der Tonplatte aufgesogene Mutterlauge enthielt CuO und CrO₃ im Molekularverhältnisse 1:3.39.

Es war kaum zweifelhaft, daß die zweite Krystallfraktion aus Kupfertetrachromat CuCr₄O₁₃·2H₂O bestand, welchem noch festes Chromsäureanhydrid und ein wenig Mutterlauge als Verunreinigung anhaftete. Deshalb wurde versucht, ob sich nicht durch Verminderung des Chromsäuregehaltes der ursprünglichen Lösung die Ausscheidung von Kupfertetrachromat ohne Beimengung festen Chromtrioxyds erzielen läßt.

Eine Auflösung von basischem Kupfercarbonat in Chromsäure, welche CuO und CrO₃ im Molekularverhältnisse 1:3.5 enthielt, wurde über Schwefelsäure soweit eindunsten gelassen, bis ein dicker Krystallbrei entstand. Dieser wurde wie oben beschrieben weiter behandelt.

Auf der Tonplatte blieb wieder ein feinkrystallinischer mennigroter Niederschlag. Seine Analyse ergab:

CuO	14.99 %
CrO ₃	78.10 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	6.91 „

Das daraus berechnete Molekularverhältnis $\text{CuO} : \text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4.142 : 2.035$ zeigt, daß auf diese Weise in der Tat fast reines Kupfertetrachromat erhalten wird.

Das Kupfertetrachromat $\text{CuCr}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildet sehr kleine mennigrote Kryställchen, die an der Luft rasch zerfließen. Aus Wasser läßt es sich nicht umkrystallisieren, weil beim Konzentrieren der wässerigen Lösung zuerst Chromtrioxyd auskrystallisiert, welches offenbar einem teilweisen Zerfall des Tetrachromats in Trichromat und freie Chromsäure seine Entstehung verdankt.

Kupfertrichromat, welches in den Mutterlaugen von den Tetrachromatkrystallen ohne Zweifel enthalten ist, konnte bisher nicht isoliert werden.

Nickeldichromat.

Die grünlichbraune Lösung des Nickeldichromats ging beim Eindampfen im Vakuum über Schwefelsäure allmählich in eine dunkelbraune, in dünner Schicht aber noch durchsichtige, zähe Flüssigkeit über, die erst nach vielen Wochen zu einer trüben, anscheinend amorphen Masse austrocknete. Kurz bevor die Masse angefangen hatte sich zu trüben, wurde eine Probe davon der Analyse unterzogen. Diese ergab:

NiO	20.78 %
CrO ₃	55.49 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	23.73 „

entsprechend dem Molekularverhältnisse $\text{NiO} : \text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.992 : 4.729$.

Der Trockenrückstand zerfloß in feuchter Luft. Beim Auflösen in wenig Wasser schied sich ein bräunlichorangefarbiger Niederschlag aus, der rasch wieder verschwand. Dies deutete wieder darauf hin, daß der Trockenrückstand ein Gemenge eines leichter und eines schwerer löslichen Chromats war.

Es wurde versucht letzteres durch Eindampfen einer Lösung von Nickeldichromat auf dem Wasserbade bis zum Auftreten fester Ausscheidungen und Aufstreichen auf porösen Ton abzuscheiden.

Dies gelang aber nicht. Dampfte man nicht allzustark ein, so zerfloß die Masse während des Aufstreichens, dampfte man aber sehr stark ein, so wurde sie so teigig, daß ein flüssiger Anteil vom Ton nicht mehr aufgesogen wurde.

Da nach den bei der Untersuchung der Dichromate vom Zink, Cadmium und Kupfer gemachten Erfahrungen zu vermuten war, daß das leichter lösliche Salz Nickeltrichromat ist, so wurde versucht dieses bis jetzt noch nicht beobachtete Salz darzustellen. Eine Auflösung des basischen Nickelcarbonats in Chromsäure, welche NiO und CrO₃ genau im Molekularverhältnisse 1:3 enthielt, wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingengt. Die klare braune Lösung ward immer dickflüssiger, zäher und trocknete nach vielen Wochen erst zu einer, in dünner Schicht durchsichtigen rotbraunen, in dicker Schicht schwarzbraunen (fast wie Asphaltlack aussehenden) glänzenden Masse ein. Dieser Trockenrückstand gab bei der Analyse:

NiO	66.40 %
CrO ₃	16.51 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	17.09 „

entsprechend dem Molekularverhältnisse NiO:CrO₃:H₂O=1:3:4.29.

In Wasser war er leicht und ohne Zwischenbildung eines Niederschlages löslich, ob er aber einheitlich war, ließ sich wegen seiner amorphen Beschaffenheit nicht entscheiden. An der Luft zerfloß er.

Eine Bildung von Nickeldichromatkryställchen 2NiCr₂O₇·3H₂O, wie sie BRIGGS¹ beschreibt, konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden.

Kobaltdichromat.

Die tief braunrote Auflösung von Kobaltcarbonat in Chromsäure, im Vakuum über Schwefelsäure verdampft, ward bald sehr dickflüssig und gab nach einiger Zeit feste, undeutlich krystallinische Ausscheidungen von grauschwarzer Färbung. Diese wurden aus der Lösung genommen, wie oben wiederholt beschrieben, auf der Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit und der Analyse unterworfen. Diese ergab:

CoO	25.03 %
CrO ₃	65.63 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	9.34 „

¹ Z. anorg. Chem. 56, 246.

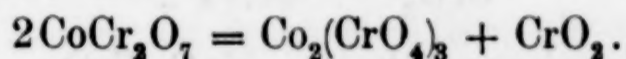
Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis $\text{CoO} : \text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.964 : 1.522$.

Mit Rücksicht darauf, daß die analysierte Probe wegen ihrer Zerfließlichkeit nicht trocken zur Wägung gebracht werden konnte, ihr Wassergehalt also zu hoch gefunden werden mußte, entspricht ihre Zusammensetzung dem von BRIGGS¹ zuerst beschriebenen Kobaltodichromat $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Eine Analyse der Mutterlauge ergab das Molekularverhältnis $\text{CoO} : \text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 6.18$.

Im Vakuum völlig eingetrocknet, hinterließ die Mutterlauge harte Krusten von grauschwarzer Färbung. In Wasser lösten sich diese leicht und vollständig wieder auf.

Die grauschwarze Färbung und völlige Undurchsichtigkeit dieses Präparates macht es sehr zweifelhaft, ob es wirklich aus dem Dichromat des zweiwertigen Kobalts besteht, oder ob es nicht vielmehr ein Gemenge von Chromaten dreiwertigen Kobalts und Chroms ist, welches seine Entstehung der oxydierenden Wirkung der Chromsäure verdankt, etwa nach der Gleichung:



In der wässerigen Lösung könnte trotzdem Kobaltodichromat enthalten sein.

Mangandichromat.

Das Manganocarbonat, welches zur Herstellung der Dichromatlösung verwendet wurde, war ganz blaß rosenrot, fast weiß, in kalter verdünnter Schwefelsäure klar löslich, also frei von höheren Manganoxiden, gab aber trotzdem, mit der zur Bildung von Dichromat erforderlichen Menge Chromsäurelösung in der Kälte digeriert, eine, durch eine geringe Menge eines schwarzbraunen Niederschlages getrübe, sehr dunkelrotbraune Lösung. Diese wurde durch Asbest in eine Porzellanschale filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure völlig eintrocknen gelassen. Dabei hinterblieben an den Wänden der Schale grauschwarze Häutchen, auf dem Boden ebenso gefärbte leicht zerreibliche Schollen. Die gesamte Menge des Trockenrückstandes wurde aus der Schale genommen, in einer Achatschale zerrieben und dann der Analyse unterzogen. Diese ergab:

MnO	23.70 %
CrO ₃	66.11 „
H ₂ O (a. d. Diff.)	10.19 „

¹ Z. anorg. Chem. 56, 247.

woraus sich das Molekularverhältnis $\text{MnO} : \text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.979 : 1.694$ berechnet.

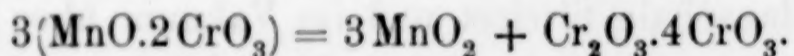
Obgleich nun dieser Rückstand die Zusammensetzung eines wasserhältigen Manganodichromats besitzt, so kann er doch nach seinem ganzen Verhalten ein solches nicht sein: er ist in Wasser nur zum kleinen Teile, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braunschwarzen Niederschlages, löslich; auch mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, hinterläßt er einen solchen. Beim Liegen an freier Luft wird das schwarze Pulver naß, ohne jedoch vollständig zu zerfließen.

Um zu prüfen, ob die festen Ausscheidungen aus der Manganodichromatlösung während der ganzen Dauer des Eindunstens dieselbe Zusammensetzung besitzen, wurde eine zweite Probe der ursprünglichen Lösung nur etwa zur Hälfte eindunsten gelassen, dann die breiige Masse auf der Tonplatte vom flüssigen Anteil tunlichst befreit und der darauf verbliebene pulverigere dunkelbraune, noch etwas feuchte Rückstand der Analyse unterzogen. Diese ergab:

MnO	38.24 %
CrO ₃	49.94 „

Aus dem Molekularverhältnisse $\text{MnO} : \text{CrO}_3 = 1 : 0.926$, welches sich daraus berechnet, ist ersichtlich, daß die ersten Ausscheidungen weit manganreicher sind, als die später folgenden. Daß trotzdem der Gesamtrückstand der ursprünglichen Lösung die Bruttozusammensetzung eines Manganodichromats zeigt, ist dadurch zu erklären, daß den ausgeschiedenen Niederschlägen die sehr zähflüssige Mutterlauge anhaftet und mit eintrocknet.

Dadurch ist unzweifelhaft nachgewiesen, daß der Trockenrückstand nicht einheitlich ist; höchst wahrscheinlich besteht er aus einem Gemenge von Mangandioxyd und Chromichromat, entstanden nach der Gleichung:



Dieser Vorgang ist, wie schon früher einmal¹ erläutert worden, dadurch zu erklären, daß CrO_3 auf MnO als Oxydationsmittel wirkt.

Wenn man die tiefdunkelrote Lösung des Manganodichromats mit der weit helleren der doppelmolaren Chromsäurelösung, aus welcher sie hergestellt wurde, vergleicht, so drängt sich die Vermutung auf, daß auch darin schon ein Teil des Mangans infolge der oxydierenden Wirkung der Chromsäure in höherer Oxydations-

¹ Z. anorg. Chem. 44, 453.

stufe, vielleicht als Manganichromat, enthalten ist. Dann müßte natürlich ein Teil des Chroms als Chromichromat in der Lösung sein. Es wurde versucht dies durch Ausfällung der Chromsäure aus der ursprünglichen Lösung mit einem Überschufs von Bleiacetat nachzuweisen, indessen enthielt die vom Bleichromat abfiltrierte Lösung kein Chromiacetat. Jedoch ist dieser Versuch nicht beweisend, da die Wegnahme der Chromsäure eine Störung des Gleichgewichtes zwischen Mn_2O_3 und Cr_2O_3 unter Rückbildung von $\text{MnO} \cdot 2\text{CrO}_3$ verursachen kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, daßs bei zunehmender Konzentration der Lösung das Mangan durch die Chromsäure noch höher oxydiert wird und sich schließlichs als unlösliches MnO_2 ausscheidet.

Als Ergebnisse dieser Arbeit sind zu nennen:

1. Die Erkenntnis, daßs die Schwierigkeit leichtlösliche Dichromate der Schwermetalle rein und krystallisiert zu erhalten, darin liegt, daßs sie beim Eindampfen ihrer Lösungen zum Teil in Mono- und Polychromate zerfallen, von welchen sie nur schwierig zu trennen sind, wobei gleichzeitig bei jenen Metallen, die ein sauerstoffreicheres Oxyd bilden, welches beständiger ist als das sauerstoffärmere (wie z. B. Mn und Co), durch die oxydierende Wirkung der Chromsäure Nebenprodukte auftreten.

2. Die Auffindung der bisher unbekannten Salze: Zinktrichromat Cadmiumtrichromat und Kupfertetrachromat.

Ob die durch den Zerfall der Dichromate gebildeten Monochromate, die bis jetzt noch nicht rein erhalten werden konnten, mit den von SCHULZE¹ und BRIGGS² bei höherer Temperatur erhaltenen wasserfreien unlöslichen Salzen identisch, oder, was nach den Angaben von BRIGGS über die Eigenschaften seines Nickelmonochromats wahrscheinlicher ist, davon verschieden sind, soll durch weitere Untersuchungen, die bereits in Angriff genommen sind, aufgeklärt werden.

(Bei der Ausführung der Beleganalysen wurden dieselben Methoden angewandt wie bei Verfassers früheren Arbeiten über Chromate, die in dieser Zeitschrift schon veröffentlicht sind.)

¹ l. c.

² Z. anorg. Chem. 63, 327.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1909

Einige Messungen von Koagulationswärmen kolloidaler Lösungen.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 7 Figuren im Text.

Für reversible Kolloide ist eine nicht unbedeutende Wärmetönung beim Übergang vom Hydrosol- in den Hydrogelzustand durch die Untersuchungen von DUVERNOY¹ und WIEDEMANN und LÜDEKING² sichergestellt. Auch über irreversible Kolloide sind eine Anzahl von Untersuchungen in dieser Richtung vorhanden, deren Resultate sich jedoch teilweise in auffallender Weise widersprechen: BERTHELOT³ findet, daß die Wärmetönung bei der Koagulation von kolloidalem Eisenoxyd sehr gering, wenn nicht null, ist. THOMSEN⁴ beobachtet keinen thermischen Effekt beim Koagulieren von Kieselsäure und nach demselben Verf. (l. c.) besteht kein Unterschied in der Neutralisationswärme von Kieselsäurehydrosol und Hydrogel. Dagegen erhielten WIEDEMANN und LÜDEKING (l. c.) bei der Koagulation von Kieselsäure pro Gewichtseinheit eine Wärmeentwicklung von 12.2 bzw. 11.3 cal. GRAHAM⁵ beobachtete bei der Koagulation einer 5 %igen Kieselsäurelösung eine Temperatursteigerung um 1.1°. PRANGE⁶ gibt als Koagulationswärme eines Silberhydrosols pro Gramm Silber 250.98 bzw. 126.73 cal an, betont allerdings, daß er nur für die Richtigkeit der Größenordnung dieser Resultate Gewähr leisten könne. Nach LINDER und PICTON⁷ tritt bei As_2S_3 -, Sb_2S_3 - und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol bei der Fällung durch Elektrolyte keine merkbare Temperaturerhöhung ein.

In vorliegender Arbeit werden die Messungen der Koagulations-

¹ C. B. 1874, 428.

² Wied. Ann., N. F., 261 (1885), 145.

³ Ann. chim. phys. [4] 30 (1873), 178; Essai de mécanique chimique II, p. 304.

⁴ Thermochem. Unters. 1 (1882), 211.

⁵ Zitiert nach ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 41.

⁶ Rec. trav. chim. Pays-Bas 9 (1890), 121.

⁷ Zitiert nach H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 364.

wärme von Eisenoxyd und Kieselsäure wiederholt; es wird außerdem der Versuch gemacht festzustellen, von welchen Faktoren die GröÙe der Koagulationswärme abhängig ist, da sich die Widersprüche, die sich bei früheren Messungen ergeben haben, wohl aus Nichtbeachtung dieser Faktoren erklären lassen. Die Messungen wurden, wie erwähnt, an Eisenoxyd- und Kieselsäure-Hydrosol vorgenommen. Ersteres wurde in zwei verschiedenen Präparaten als 5 %ig nach Vorschrift des deutschen Apothekerverbandes und als käuflich 10 %ig von E. Merck-Darmstadt bezogen. Für das letztgenannte Präparat ergab die Analyse jedoch 10.8 % Fe_2O_3 . Die verschiedenen Präparate von Kieselsäure wurden in der üblichen Weise durch Eingießen von Wasserglaslösung in verdünnte Salzsäure und nachfolgende Dialyse hergestellt. Die verdünnteren Lösungen, die zur Verwendung kamen, wurden durch Mischen der oben genannten mit Wasser erhalten.

Als Koagulationsmittel dienten Aluminiumsulfat und Kaliumoxalat in verschiedener Konzentration, beides reinste KAHLBAUMsche Präparate. Das Aluminiumsulfat entsprach nicht der Formel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sondern war stark basisch, offenbar ein Gemenge von neutralem und basischem Salz, seine Konzentration wird deshalb in Gewichtsprozenten wasserfreien Salzes angegeben, nicht in Normalitäten. Wo Konzentrationsangaben in letzterem Maß gemacht sind, beziehen sie sich stets auf Äquivalentnormalität.

Die Einrichtung des Calorimeters ist aus dem Schnitt (Fig. 1) leicht ersichtlich. Das Calorimetergefäß war aus Platin, das Mischungsgefäß aus vergoldetem Kupfer. Das Edelmetall wurde wegen der Empfindlichkeit der Hydrosole gewählt; tatsächlich kam auch niemals eine spontane Koagulation vor, während das beschickte Calorimeter sich selbst überlassen war, damit das Temperaturgleichgewicht sich einstellte. Die Anordnung, Mischungs- und Calorimetergefäß im gleichen Luftmantel unterzubringen, war in der Absicht getroffen worden, zwischen beiden Gefäßen einen möglichst geringen Temperatursprung zu haben. Einstellung der Flüssigkeiten beider Gefäße auf möglichst gleiche Temperatur wurde nicht in dem gewünschten Maße erreicht, die Temperaturdifferenzen betrugen, auch wenn das Calorimeter die ganze Nacht sich selbst überlassen war, oft noch 0.1°. Im Calorimetergefäß wurde mittels eines Platinrührers gerührt, dessen wirksamer Teil eine mit H-förmigen Einschnitten versehene Platte war, deren Lappen nach entgegengesetzten Seiten gebogen waren;¹

¹ Vgl. OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., S. 190.

im Mischungsgefäß mittels eines am Thermometer befestigten Platindrahts. Mit wenigen Worten möchte ich auf den Ventilverschluß (*V* Fig. 1) des Mischungsgefäßes eingehen, der sich sehr gut bewährte.¹

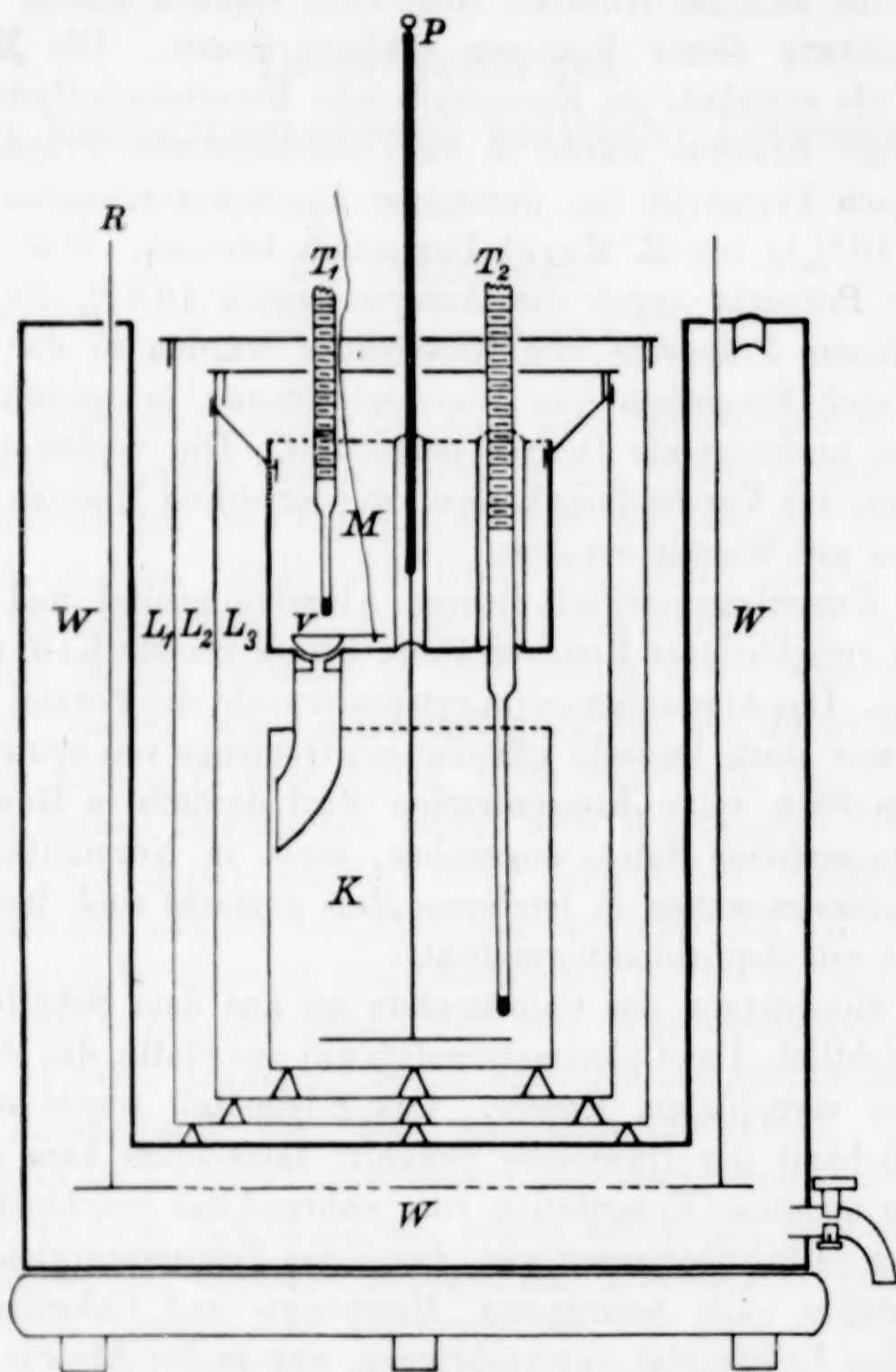


Fig. 1.

W = Wassermantel, *L*₁ *L*₂ *L*₃ = Luftmäntel, *R* = Rührer im Wassermantel,
M = Mischungsgefäß, *K* = Calorimetergefäß, *P* = Platinrührer,
*T*₁ *T*₂ = Thermometer, *V* = Ventilverschluß im Mischungsgefäß.

Er bildet einen durchaus sicheren Abschluß und gestattet ein erschütterungsfreies Öffnen, wobei auf das Mischungsgefäß nur

¹ Derselbe wurde mir, ebenso wie das ganze Mischungsgefäß in sehr guter Ausführung von der hiesigen optischen und mechanischen Fabrik von R. Winkel geliefert.

ein verschwindend kleiner Zug ausgeübt wird. In den Boden des Gefäßes ist mittels Kanadabalsam eine Plankonkavlinse eingesetzt, die in der Mitte eine 1.3 cm weite Durchbohrung hat. Eine genau auf die Konkavlinse aufgepaßte Plankonvexlinse dient als Verschluss. Auf die plane Seite derselben ist eine kleine Glasplatte aufgekittet, an deren Ende mittels einer Durchbohrung ein Seidenfaden befestigt war, der durch die Deckelöffnung, die auch zum Einführen des Thermometers diente, ins Freie lief. Ein leichter Zug an dem Seidenfaden liefs den Verschluss öffnen. Zwischen Konkav- und Konvexlinse muß man eine Spur Fett (Vaselin) bringen, da sonst die wässerigen Lösungen leicht „hindurchkriechen“, auch wenn die Linsen so exakt aufeinander geschliffen sind, daß sie keine NEWTONschen Interferenzringe zeigen.

Alle Messungen beziehen sich auf das Temperaturintervall zwischen 17—19°. Zur Temperaturmessung dienten zwei BECKMANN-Thermometer, die in 0.01° eingeteilt waren. Das Ablesen geschah mittels Lupe, so daß die Tausendstel bequem geschätzt werden konnten. Durch leichtes Klopfen am Thermometer vor jeder Ablesung wurde dafür gesorgt, daß ein Hängenbleiben des Quecksilberfadens nicht vorkam. Die Vergleichung der beiden Thermometer erfolgte nach THOMSONs Vorschlag durch das Mischungsverfahren.¹

Der Temperaturgang wurde vor und nach der Reaktion mindestens je 10 Minuten beobachtet und daraus die wahre Temperatur im Momente des Einleitens der Reaktion berechnet. In durchaus analoger Weise wurde beim Messen der spezifischen Wärmen verfahren.

Beim Koagulieren der Hydrosole verlief die Reaktion, solange dieselben nicht zu konzentriert waren, sehr rasch, so daß bereits nach zwei Minuten der Temperaturgang wieder vollkommen gleichmäßig war. Bei konzentrierten Hydrosolen verlief die Hauptreaktion ebenfalls rasch, jedoch dauerte der beschleunigte Temperaturanstieg ziemlich lange, und wenn die Temperatur des Calorimeters unterhalb der der Umgebung gelegen hatte (so daß also auch nach vollendeter Reaktion noch ein Ansteigen der Temperatur erfolgte), war es nicht möglich, das Ende der Reaktion calorimetrisch sicher festzustellen. Diese Beobachtung machte ich hauptsächlich, wenn Aluminiumsulfatlösung zum Koagulieren benutzt wurde. Die Messungen, bei denen sich ein derartig langsames Abklingen der Reaktion geltend

¹ Vgl. OSTWALD-LUTHER, Physiko chemische Messungen, 2. Aufl., S. 213.

Tabelle 1.

Spezifische Wärmen der Hydrosole.

Eisenoxyd nach Vorschrift des deutschen Apothekerverbandes.

Konzentration des Hydrosols in ‰	Spez. Wärme	
	gefunden	berechnet
1.0	0.985	0.990
2.5	0.969	0.975
3.0	0.970	0.970
5.0	0.953	0.953

Eisenoxyd käuflich.

1.6	0.982	0.984
3.3	0.966	0.967
6.5	0.938	0.935
8.6	0.915	0.914
10.8	0.901	0.892

Kieselsäure.

1.5	0.977	0.985
3.0	0.969	0.970

Tabelle 2.

Spez. Wärme der Koagula bestehend aus gleichen Raumteilen 1.7 ‰iger Aluminiumsulfatlösung und Eisenoxyd-Hydrosol wechselnder Konzentration.

Konzentration des Fe_2O_3 in ‰	Spez. Wärme des Hydrogels	
	gefunden	berechnet
1.6	0.981	0.983
3.3	0.979	0.975
6.5	0.967	0.959
8.6	0.946	0.948
10.8	0.941	0.938

Tabelle 3.

Spezifische und Verdünnungswärmen des Fällungselektrolyten.

Aluminiumsulfat.

Konzentration in ‰	Verdünnungswärme	Spez. Wärme	
		gefunden	berechnet
0.57	+2.5	0.994	0.994
1.7	+5.4	0.970	0.983
3.4	+9.7	0.954	0.966
6.8	+15.9	0.930	0.932

Kaliumoxalat.

0.25 n	−0.8	—	0.979
0.5 n	−3.3	—	0.958
1.0 n	−19.0	—	0.917
2.0 n	−73.3	—	0.834
3.0 n	−133.5	—	0.751

machte, sind natürlich weniger genau als die, bei denen dies nicht der Fall war. Es wird weiter unten (S. 33) versucht werden, eine Erklärung für diese Erscheinung zu geben.

Die spezifischen Wärmen der benutzten Kolloidlösungen wurden mittels einer von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Calorifere bestimmt, deren Wasserwert 351 cal betrug. Der durchschnittliche Fehler der für dieselben mitgeteilten Resultate beträgt höchstens $\pm 1\%$. Wie Tab. 1 zeigt, läßt sich der Wasserwert der untersuchten Hydrosole mit der oben angegebenen Genauigkeit stets gleich dem des in ihnen vorhandenen Wassers setzen. Die spezifischen Wärmen der Koagula lassen sich ebenfalls mit dieser Genauigkeit nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen der beiden angewandten Lösungen berechnen (Tabelle 2). Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der spezifischen Wärmen der angewandten Elektrolytlösungen. Unter „spezifischer Wärme berechnet“ ist der Wasserwert der Lösung gleich dem des in ihr vorhandenen Wassers gesetzt. Am Beispiel des Aluminiumsulfats ist gezeigt, daß dies Verfahren, das in der Thermochemie für verdünnte Krystalloidlösungen allgemein üblich ist, auch auf ziemlich konzentrierte Lösungen Anwendung finden darf. (Tab. 3.)

Die Koagulationswärme der Hydrosole wurde so bestimmt, daß stets zu 250 ccm Hydrosol das gleiche Volum Fällungsmittel zugesetzt wurde. In einem zweiten Versuch floß dieselbe Menge Fällungsmittel in 250 ccm reines Wasser; die Differenz der im ersten und zweiten Versuch beobachteten Wärmetönungen ist die Koagulationswärme. Streng genommen ist dieses Verfahren natürlich nur für verdünnte Hydrosole zulässig, bei denen man das Volum der Hydrosolteilchen gegenüber dem Volum des Wassers vernachlässigen kann, es wurde aber auch auf 10%ige Lösungen angewandt, da man sonst eine gänzlich willkürliche Hypothese über das Teilchen-volum hätte einführen müssen, und der durch dies Verfahren begangene Fehler wohl nicht wesentlich sein dürfte.

Bei allen Beobachtungen war die Koagulationswärme positiv und für ein bestimmtes Hydrosol und Fällungsmittel weitgehend abhängig von der Konzentration des letzteren. — Die Abhängigkeit von der Konzentration des Sols wird weiter unten besprochen. — Die Abhängigkeit von der Konzentration des Fällungsmittels wurde derart untersucht, daß zu 250 ccm der konzentriertesten Kolloidlösung, die in einer Messungsserie zur Verwendung kam, das gleiche Volum Fällungselektrolyt zugesetzt wurde, dessen Konzentration von Versuch zu Versuch gesteigert wurde.

Tabelle 4 (Fig. 2).

Koagulationswärme von 250 ccm 10.8 %igem käuflichem Fe_2O_3 -Hydrosol durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung variabler Konzentration.

Konz. des $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Koagulationswärme
0.25 n	+98.1 cal
0.5 n	+117.3 „
1.0 n	+137.6 „
2.0 n	+164.8 „
3.0 n	+161.6 „

Tabelle 5 (Fig. 3).

Koagulationswärme von 250 ccm 5 %igem Fe_2O_3 nach Vorschrift usw. durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung variabler Konzentration.

Konz. des $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Koagulationswärme
1 n	+29.3 cal
2 n	+48.7 „
3 n	+53.6 „

Tabelle 6.

Koagulationswärme von 250 ccm 5 %igem Fe_2O_3 -Hydrosol nach Vorschrift des deutschen Apotherverb. durch Aluminiumsulfatlösung variabler Konzentration.

Konz. des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Koagulationswärme
0.57 %	+15.0 cal
1.7 „	+16.8 „
3.4 „	+13.0 „
6.8 „	+11.4 „

Tabelle 7.

Koagulationswärme von 250 ccm SiO_2 -Hydrosol durch Aluminiumsulfatlösung variabler Konzentration.

3.0 %ige SiO_2 aus Kali-Wasserglas.

Konz. des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Koagulationswärme
3.4 %	+15.8 cal
6.8 „	+27.1 „

2.4 %ige SiO_2 aus Natron-Wasserglas.

1.7 %	+17.9 cal
6.8 „	+30.7 „
13.6 „	+32.8 „

Das konzentrierteste Hydrosol wurde deshalb gewählt, weil sich gezeigt hatte, daß — bei Verwendung gleicher Volumina von Hydrosol und Koagulationsmittel — eine Lösung bestimmter Konzentration wohl ausreichte, ein stark verdünntes Hydrosol vollständig zu koagulieren, nicht aber ein konzentriertes. So wird z. B. ein Eisenoxyd-

hydrosol, das bis zur Gelbfärbung verdünnt ist, durch Zusatz des gleichen Volums unseres stark kalkhaltigen Göttinger Leitungswassers vollständig ausgeflockt, während ein 5- oder 10 %iges Hydrosol hierbei gar keine Veränderungen zu erleiden scheint.

Bei dieser Messungsserie, bei der natürlich, wie stets, die Verdünnungswärme berücksichtigt wurde, zeigte sich nun ganz allgemein

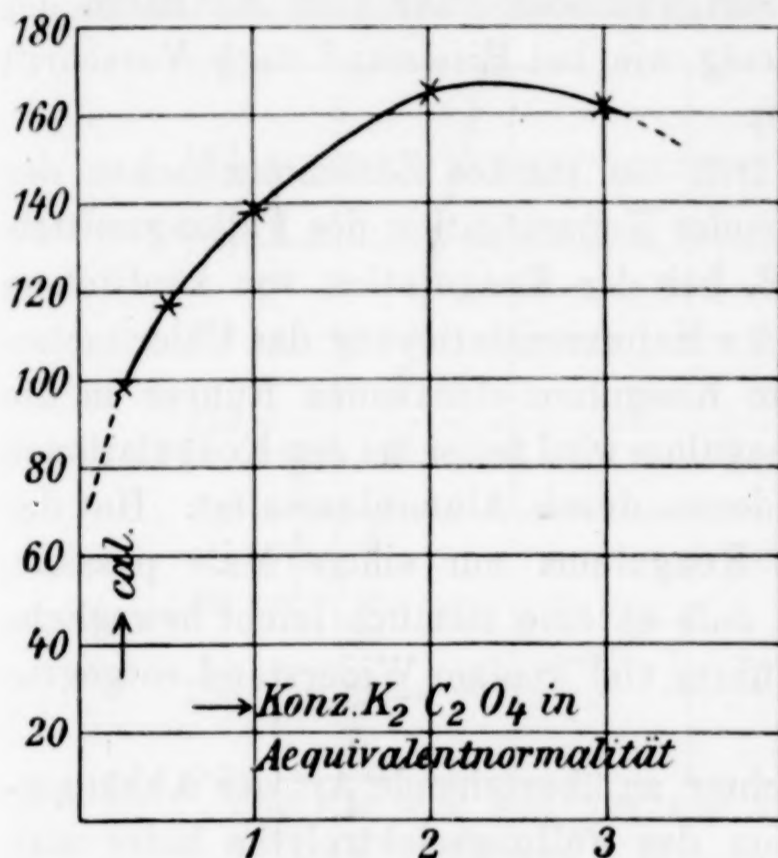


Fig. 2 (Tabelle 4).

Koagulationswärme von 10.8 %igem käuflichen Fe_2O_3 -Hydrosol durch $K_2C_2O_4$ -Lösung variabler Konzentration.

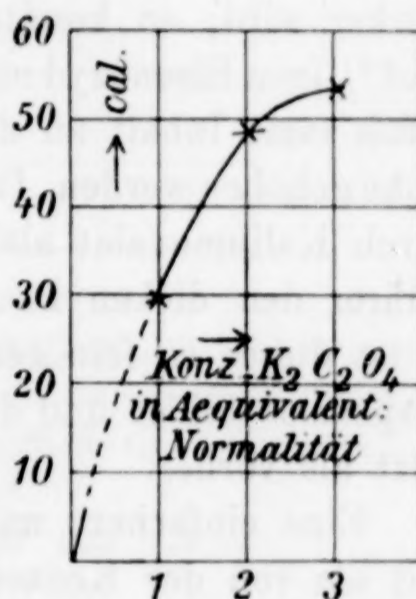


Fig. 3 (Tabelle 5).

Koagulationswärme von 5 %ig. Fe_2O_3 nach Vorschrift usw. durch $K_2C_2O_4$ -Lösung variabler Konzentration.

eine starke Abhängigkeit der Koagulationswärme von der Konzentration des Fällungsmittels. Resultate dieser Versuche zeigen Tabellen 4, 5, 6 u. 7, Figg. 2 u. 3. Mit steigender Elektrolytkonzentration tritt ein Anwachsen der Koagulationswärme ein und zwar erst rascher, dann langsamer, um dann event. wieder abzufallen. Einen derartigen Abfall der Koagulationswärme von einer bestimmten Konzentration des Fällungsmittels an, der sich stetig an ein vorheriges Ansteigen anschließt, also ein Maximum, zeigen die Koagulationsversuche an käuflichem 10.8 %igem Eisenoxyd bei Verwendung von Aluminiumsulfat oder Kaliumoxalat als Koagulationsmittel (Tabellen 4 u. 6, Fig. 2). Trotzdem ich bei Wiederholung der Versuche dieses Maximum stets wieder beobachtete, möchte ich seine Existenz nicht mit völliger Sicherheit behaupten, da die beobachteten Unter-

schiede sehr gering sind, und weil sich beim Verwenden der konzentrierten Lösungen die Seite 23 besprochene Fehlerquelle bemerkbar machte.

Bei den Versuchen Eisenoxyd-Aluminiumsulfat zeigt sich keine so starke Änderung der Koagulationswärme mit der Konzentration des Fällungsmittels wie bei Kieselsäure-Aluminiumsulfat (Tabelle 7), auch findet sich bei dem letztgenannten Paar kein Maximum der Koagulationswärme, ebensowenig wie bei Eisenoxyd nach Vorschrift usw. — Kaliumoxalat (Fig. 3).

Bei den Koagulationen tritt ein starkes Zusammenbacken des Hydrogels ein, das mit steigender Konzentration des Fällungsmittels stärker wird; so konnte z. B. bei der Koagulation von käuflichem 10.8 % igen Eisenoxyd mittels 2 *n* Kaliumoxatlösung das Calorimetergefäß samt Inhalt an dem im Koagulum steckenden Rührer in die Höhe gehoben werden. Das Koagulum wird fester bei den Koagulationen durch Kaliumoxalat als bei denen durch Aluminiumsulfat. Hat der Rührer den dicken Brei des Koagulums nur einige Male passiert, so ist dieses so fein zerteilt, daß es eine ziemlich leicht bewegliche Suspension bildet und dem Rührer viel weniger Widerstand entgegengesetzt als vorher.

Eine einfachere und leichter zu übersehende Art der Abhängigkeit als von der Konzentration des Fällungselektrolyten hätte man vielleicht erwarten können, wenn man die Koagulationswärme als Funktion der adsorbierten Elektrolytmenge betrachtete. Dies ist geschehen in Tabelle 8 und Fig. 4. In letzterer sind als Abszissenwerte die von der Gewichtseinheit adsorbierten Mengen $K_2C_2O_4$ aufgetragen, als Ordinaten die zugehörigen Koagulationswärmen. Einer gegebenen Zunahme der Elektrolytkonzentration im Adsorbens entspricht ein anfangs schwächeres, dann stärkeres Anwachsen der Koagulationswärmen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt,

Tabelle 8 (Fig. 4).

Koagulationswärmen von 250 ccm von käuflichem 10.8 % igem Fe_2O_3 durch $K_2C_2O_4$ in Abhängigkeit von der durch die Gewichtseinheit adsorbierten Menge $K_2C_2O_4$.

Von der Gewichtseinheit adsorbierte
Menge $K_2C_2O_4$

Koagulations-
wärme

0.2064 g

+ 98.1 cal

0.2600 g

+ 117.3 „

0.2699 g

+ 137.6 „

0.2818 g

+ 164.8 „

dafs zu je 250 ccm käuflicher 10.8 %iger Eisenoxydlösung stets das gleiche Volum Kaliumoxalatlösung zugesetzt wurde, deren Konzentration von Versuch zu Versuch von $n/4$ auf $n/2$, $1 n$ bis $2 n$ gesteigert wurde, wie dies auch bei Messung der Koagulationswärmen in Abhängigkeit von der Konzentration des Fällungsmittels geschah. Die 500 ccm Koagulum wurden dann auf ein großes Filter gebracht, die ersten 50 ccm der vollkommen farblos durchlaufenden Flüssig-

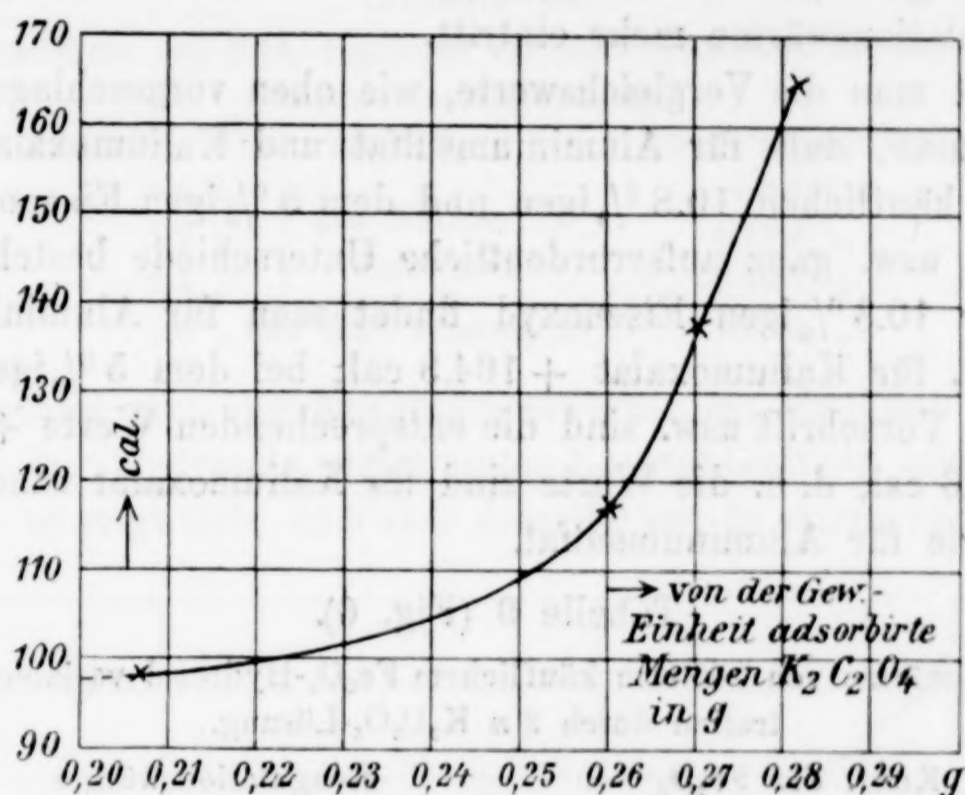


Fig. 4 (Tabelle 8).

Koagulationswärme von 250 ccm käuflichem 10.8 %igem Fe_2O_3 als Funktion der adsorbierten Menge $K_2C_2O_4$.

keit verworfen, während an den nun folgenden 25 ccm Filtrat der Oxalatgehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Die Differenz an Oxalatgehalt, welchen die Lösung ohne Adsorption hätte haben müssen und dem gefundenen, war nach Umrechnung auf das Gesamtvolum die absorbierte Menge. Diese wurde dann noch auf die Gewichtseinheit Fe_2O_3 bezogen. Ich möchte ausdrücklich erwähnen, dafs in der etwa 12 Minuten dauernden Zeit der calorimetrischen Messung sich noch kein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, sondern dafs die Adsorption noch weiter fortschreitet, wenn man die Mischung sich selbst überlässt. Diese nachträgliche Adsorption ist jedoch mit keiner merklichen Wärmetönung verknüpft.

Versucht man den Einfluss der chemischen Individualität des Koagulationsmittels auf die Koagulationswärme zu beobachten, so ergibt sich zunächst die Schwierigkeit, welche Werte der Koagulationswärme man zum Vergleich wählen soll, da man ja für jede Kon-

zentration einen anderen erhält. Wo für die Koagulationswärme als Funktion der Elektrolytkonzentration ein Maximum vorhanden ist, ist zweifellos dessen Wert der geeignetste zu einem Vergleich. Ist ein solches Maximum nicht vorhanden, so halte ich einstweilen diejenigen Konzentrationen des Fällungsmittels als die geeignetsten zum Vergleich der verschiedenen Fällungsmittel, bei denen durch weitere Steigerung der Konzentration keine wesentliche Erhöhung der Koagulationswärme mehr eintritt.

Wählt man die Vergleichswerte, wie oben vorgeschlagen wurde, so findet man, daß für Aluminiumsulfat und Kaliumoxalat gegenüber dem käuflichen 10.8 %igen und dem 5 %igen Eisenoxyd nach Vorschrift usw. ganz außerordentliche Unterschiede bestehen. Bei käuflichem 10.8 %igen Eisenoxyd findet man für Aluminiumsulfat + 54.9 cal, für Kaliumoxalat + 164.8 cal; bei dem 5 %igen Eisenoxyd nach Vorschrift usw. sind die entsprechenden Werte + 16.8 cal und + 53.6 cal, d. h. die Werte sind für Kaliumoxalat rund dreimal so groß wie für Aluminiumsulfat.

Tabelle 9 (Fig. 6).

Koagulationswärme von 250 ccm käuflichem Fe_2O_3 -Hydrosol variabler Konzentration durch 2 n $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung.

Konz. des Fe_2O_3	Koagulationswärme
1.1 %	+ 13.7 cal
3.3 „	+ 50.2 „
6.5 „	+ 94.7 „
8.6 „	+ 124.5 „
10.8 „	+ 164.8 „

Tabelle 10 (Fig. 6).

Koagulationswärme von 250 ccm Eisenoxyd nach Vorschrift usw. variabler Konzentration durch 3 n $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung.

Konz. des Fe_2O_3	Koagulationswärme
1 %	+ 27.5 cal
3 „	+ 42.6 „
5 „	+ 53.6 „

Tabelle 11 (Fig. 5).

Koagulationswärme von käuflichem Fe_2O_3 -Hydrosol variabler Konzentration durch 1.7 %ige Aluminiumsulfatlösung.

Konz. des Fe_2O_3	Koagulationswärme
1.6 %	+ 15.7 cal
3.3 „	+ 23.4 (27.0) cal
6.5 „	+ 35.7 (45.5) „
8.6 „	+ 43.9 (54.2) „
10.8 „	+ 54.9 (65.4) „

Tabelle 12 (Fig. 5).

Koagulationswärme von Fe_2O_3 -Hydrosol variabler Konzentration (nach Vorschrift des deutschen Apothekerverb.) durch 1.7%ige Aluminiumsulfatlösung.

Konz. des Fe_2O_3	Koagulationswärme
0.83 ‰	+ 5.0 cal
2.5 „	+ 10.8 „
5.0 „	+ 16.8 „

Tabelle 13.

Koagulationswärme von SiO_2 -Hydrosol variabler Konzentration durch 6.8%ige Aluminiumsulfatlösung.

Konz. der SiO_2	Koagulationswärme
0.6 ‰	+ 8.5 cal
1.2 „	+ 15.9 „
2.4 „	+ 30.7 „
3.0 „ aus Kali-Wasserglas	+ 27.1 „

Betrachtet man die Koagulationswärme als Funktion der Konzentration des Hydrosols selbst unter Konstanthaltung aller übrigen Faktoren, so zeigt sich, daß sich dieselbe nur in einem untersuchten

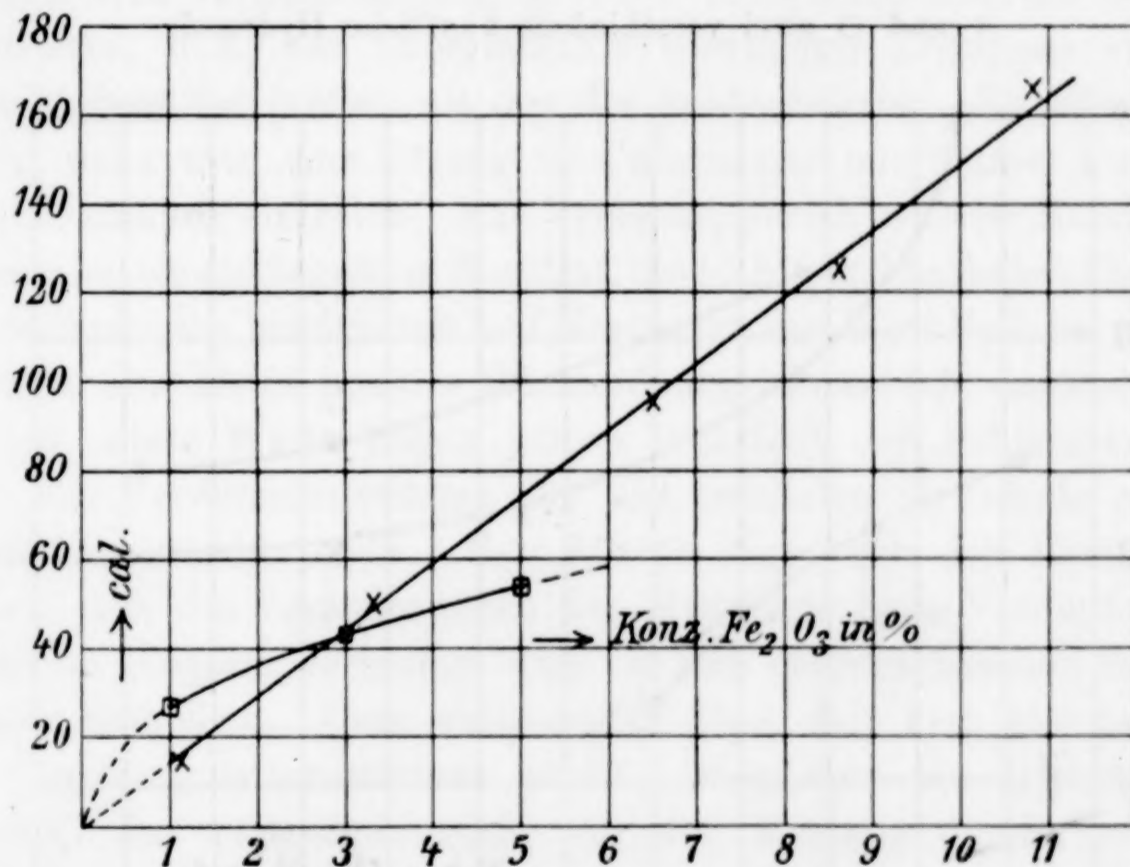


Fig. 5 (Tabellen 9 u. 10).

Koagulationswärmen von Fe_2O_3 -Hydrosol variabler Konzentration durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. × käufliches Fe_2O_3 — 2 n $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. □ Fe_2O_3 nach Vorschrift usw. — 3 n $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Falle, käufliches Eisoxyd — 2 n Kaliumoxalat (Fig. 5) als lineare Funktion der Konzentration darstellen läßt, in allen übrigen Fällen (Fig. 5 u. 6, Tabellen 10—13) würde man bei einer linearen Extrapolation für die Konzentration Null des Koagulationsmittels einen

von Null verschiedenen, positiven, zum Teil recht beträchtlichen Wert erhalten, der nicht durch Beobachtungsfehler erklärt werden

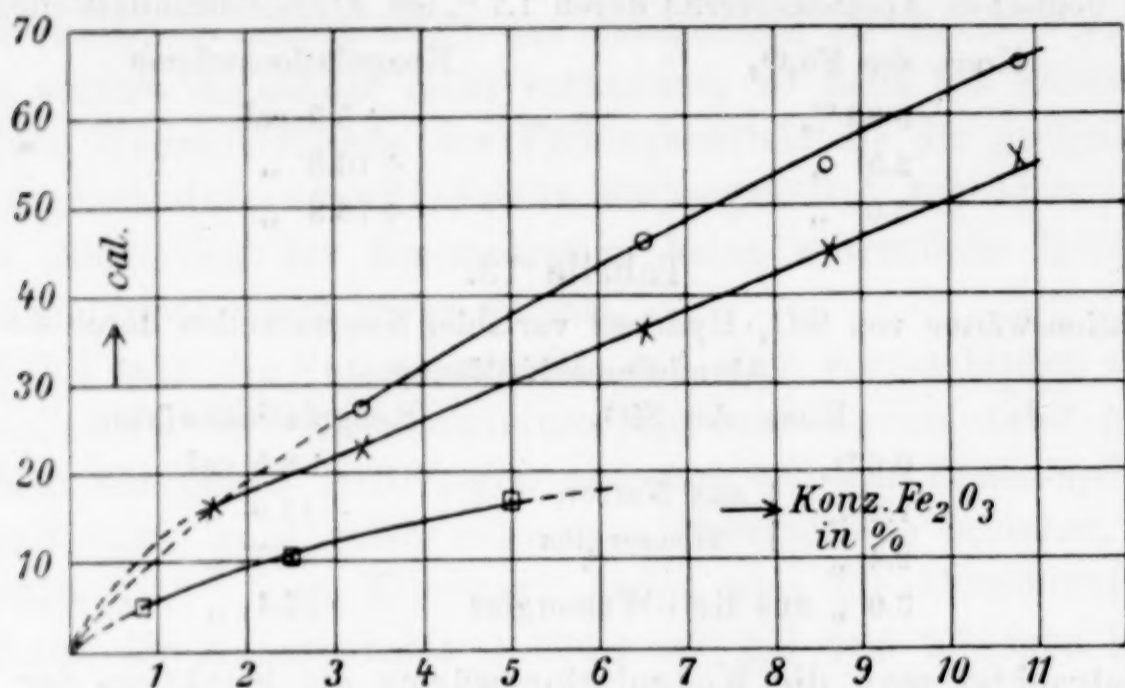


Fig. 6 (Tabelle 11 u. 12).

Koagulationswärme von Fe_2O_3 -Hydrosol variabler Konzentration durch 1.7%ige $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung. \square Fe_2O_3 nach Vorschrift des deutschen Apothekerverbandes. \times und \circ zwei verschiedene käufliche Hydrosole.

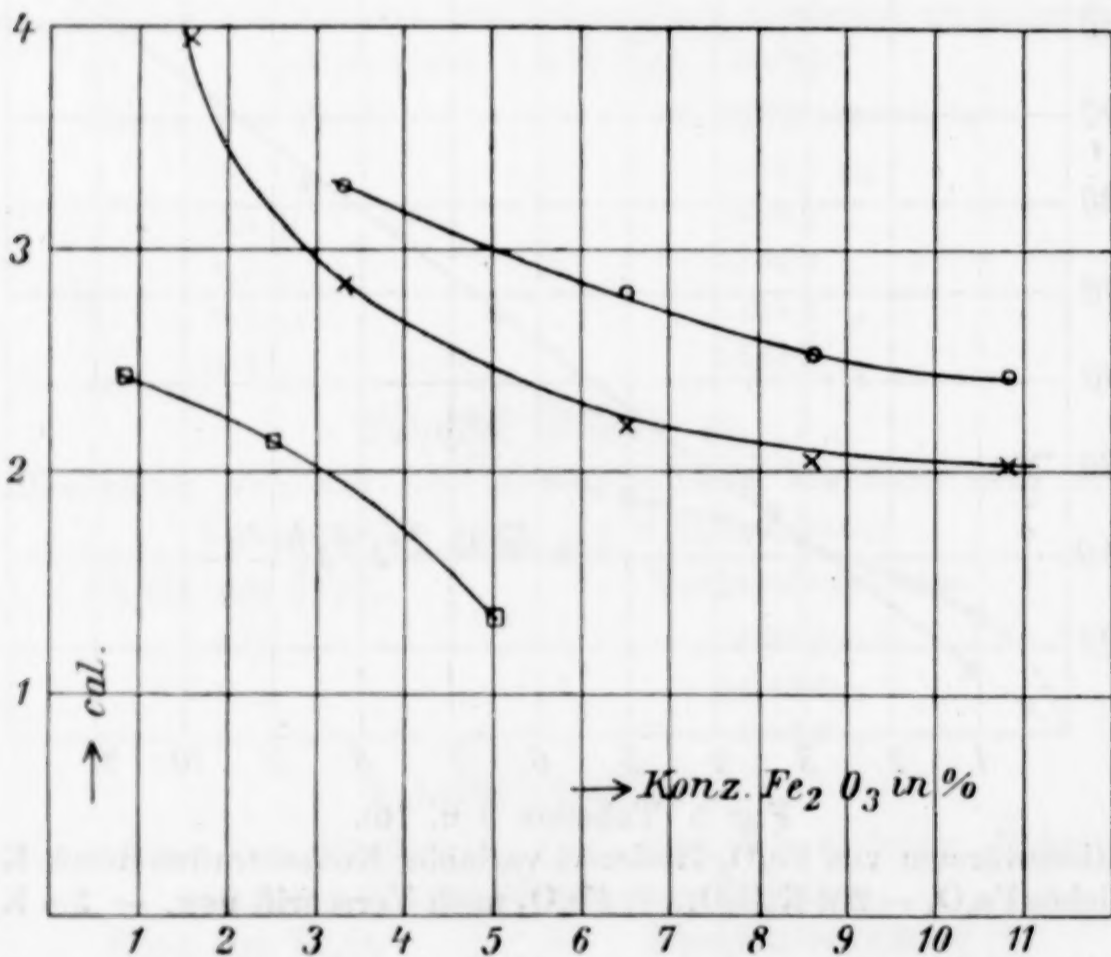


Fig. 7.

Koagulationswärme von 1 g Fe_2O_3 in Abhängigkeit von der Konzentration des Hydrosols durch 1.7%iges Aluminiumsulfat. \square Fe_2O_3 nach Vorschrift usw. \times und \circ zwei verschiedene käufliche Fe_2O_3 -Hydrosole.

kann. Es ergibt sich also, mit anderen Worten, bei verdünnten Lösungen für die Gewichtseinheit der dispersen Phase eine grössere Koagulationswärme als bei konzentrierten. Dafs es sich hier um bedeutende Unterschiede handelt, zeigt Fig. 7.

Es wurde oben erwähnt, dafs bei höheren Konzentrationen des Hydrosols, besonders bei Verwendung von Aluminiumsulfat als Koagulationsmittel die Reaktion nicht so schnell zu ihrem Endzustand verläuft, wie nötig wäre, um genaue calorimetrische Messungen machen zu können, naturgemäfs mufs hierbei der beobachtete calorische Effekt zu klein ausfallen. Demnach müßten die bei höheren Eisenoxydkonzentrationen beobachteten Werte als zu klein angesprochen werden.

Doch wäre noch eine zweite Möglichkeit, die ebenfalls verursachen könnte, dafs die Koagulationswärmen der Gewichtseinheit für konzentrierte Lösungen kleiner sind als für verdünnte: Wenn nämlich die Gesamtenergie der Kolloidlösung von ihrer Konzentration abhinge. In unserem Fall ergaben verdünnte Lösungen eine verhältnismäfsig grössere Koagulationswärme als konzentrierte, d. h. der Energieinhalt verdünnter Lösungen erscheint verhältnismäfsig grösser als der der konzentrierten. Es müßte demnach, wenn man eine Lösung im Calorimeter mit Wasser verdünnte, eine Abkühlung eintreten. Alle Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, hatten ein negatives Resultat, für 10.8% ig. käufliches Eisenoxyd beobachtete ich bei drei von fünf Messungen den Wert Null, bei den zwei anderen eine kleine positive Wärmetönung, einmal 0.5, das andere Mal 0.7 cal, diese Werte liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenze, so dafs die Verdünnungswärme für die benutzten Hydrosole als Null bezeichnet werden mufs. Man könnte hier noch den Einwand erheben, dafs die Veränderungen des Hydrosols beim Verdünnen vielleicht so langsam verlaufen, dafs sie sich calorimetrischen Beobachtungen entziehen. Dem widerspricht aber, dafs man gleiche Werte für die Koagulationswärmen erhält, wenn man ein Hydrosol verwendet, das erst unmittelbar vor der Messung durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung hergestellt wurde, oder ein Hydrosol, das einige Tage vorher bereitet wurde.

Man mufs sich also für die erste Alternative entscheiden: Man kommt bei den Koagulationen innerhalb der calorimetrischen Messungszeit zu verschiedenen Endzuständen, je nachdem man konzentrierte oder verdünntere Lösungen anwendet. Ich glaube für diese merkwürdige Tatsache eine ziemlich plausible Erklärung geben zu

können. Sie beruht auf folgender Beobachtung: Läßt man einen Tropfen eines 10 %igen Eisenoxydhydrosols in eine etwa 2 *n* Kaliumoxalat- oder Aluminiumsulfatlösung fallen, so erhält man zellenartige Gebilde, die denen ähnlich sind, die entstehen, wenn man Kupfersulfatlösung in Ferrocyankaliumlösung eintropfen läßt. Von der Konzentrationsdifferenz im Innern und Äußern der Zellen zeugen die an ihnen entstehenden Schlieren. Durch diese zellenartigen Gebilde wird natürlich das Vermischen der Außenflüssigkeit und des Zellinhalts verlangsamt. Wenn nun aus dem Mischungsgefäß das Koagulationsmittel in das Hydrosol hineinfließt, wird zweifellos reichlich Gelegenheit zum Entstehen derartiger Zellen geboten und zwar unzweifelhaft in um so größerem Maße, je konzentrierter das Hydrosol ist. Denn mit wachsender Konzentration treten die einzelnen Kolloidteilchen einander näher und können um so leichter zu Zellen zusammentreten. Hierdurch wird zweifellos ein Teil der Lösungen, wenigstens für einige Zeit, der Reaktion entzogen. Jedenfalls aber werden diese störenden Einflüsse mit zunehmender Verdünnung geringer werden, und man wird die Werte für die Koagulationswärmen der Gewichtseinheit als die richtigeren ansehen müssen, die für verdünnte Lösungen erhalten wurden. Die Bildung dieser zellenartigen Gebilde ist auch durchaus geeignet, das langsame Abklingen der Reaktion (vgl. S. 23) bei der Koagulation konzentrierter Hydrosole zu erklären: Die Hauptreaktion entsteht durch das Zusammentreffen der größeren Menge von Hydrosol und Koagulationsmittel; von beiden werden durch die Zellenbildung Teile der Reaktion entzogen. Durch Zerstören der Zellen durch den Rührer und durch Diffusion des Elektrolyten wird dann die Nachreaktion verursacht. Diese verläuft aber nicht rasch genug, um noch in ihrer Gesamtheit calorimetrisch genau gemessen zu werden. Für Kieselsäure-Aluminiumsulfat habe ich solche Zellenbildung nicht beobachtet. In der Tat sind die hier beobachteten Abweichungen auch sehr gering.

Einige Aufmerksamkeit verdient noch die auffallende Tatsache, daß zwei Hydrosole desselben Stoffes von gleicher Konzentration der dispersen Phase sich in ihren Koagulationswärmen recht wesentlich voneinander unterscheiden können. Figg. 5 u. 6 und ein Vergleich der Tabellen 9 u. 10, 11 u. 12 und Tabelle 13 zeigen diese Unterschiede für Eisenoxyd. Die in Fig. 5 durch kleine Kreise bezeichneten, in Tab. 11 eingeklammerten Werte beziehen sich auf eine zweite Sorte von käuflichem 10.8 %igem Eisenoxyd, das nur aus Versehen

zu einer einzelnen Messungsserie benutzt und dann nicht weiter untersucht wurde. Den übrigen Werten liegen Messungen zugrunde, die an ein und demselben Eisenoxyd nach Vorschrift usw. und an ein' und derselben käuflichen Lösung von Eisenoxyd vorgenommen wurden. Es zeigt sich, daß bei der Koagulation mit 1.7 %igem Aluminiumsulfat die Koagulationswärmen des 5 %igen Eisenoxyds und der aus ihm hergestellten verdünnteren Lösungen innerhalb des Bereiches, in dem Messungen vorliegen, stets kleiner sind als die aus der entsprechenden käuflichen Lösung. Bei Kaliumoxat liegen die Werte für das 5 %ige Eisenoxyd bei Konzentrationen bis etwa 2.7 % unterhalb, bei höheren Konzentrationen über denen, welche man für Lösungen erhält, die durch Verdünnen von 10.8 %igem käuflichen Eisenoxyd erhalten wurden. Bei den zuletzt besprochenen Werten ist jedoch zu berücksichtigen, daß das eine Mal $2n$, das andere Mal $3n$ $K_2C_2O_4$ verwandt wurde. Analytisch unterscheiden sich beide Eisenoxyd-lösungen, abgesehen vom Eisenoxydgehalt, lediglich durch ihre Cl-Konzentration. Die 10.8 %ige Lösung enthält 1.27 % Cl, die 5 %ige nach Vorschrift usw. 0.38 % Cl. Ich unterwarf nun die käufliche Lösung der Dialyse so lange, bis sie nach dem Verdünnen auf einen Gehalt von 5 % Fe_2O_3 nur noch 0.41 % Cl enthielt und bestimmte die Koagulationswärme dieser Lösung mittels 1.7 %igem Aluminiumsulfat. Hierbei ergab sich, daß nunmehr kein Unterschied mehr bestand gegenüber der 5 %igen Lösung nach Vorschrift usw. Ich erhielt nämlich + 16.0 cal gegenüber + 16.8 cal für die letztgenannte Lösung. Die Koagulationswärme des undialysierten käuflichen, auf 5 % verdünnten Eisenoxydhydrosols würde + 30 cal betragen (durch Interpolation nach Tab. 11 u. Fig. 6 berechnet). Bei der Koagulation mit $3n$ Kaliumoxalat ergaben sich + 65.0 cal für die dialysierte Lösung gegenüber + 53.6 cal für das Hydrosol nach Vorschrift usw. und + 75 cal der undialysierten käuflichen auf 5 % verdünnten Lösung. Die Herabsetzung des Elektrolytgehaltes des Hydrosols hatte demnach ein Herabsinken der Koagulationswärme zur Folge. Da eine weitere Untersuchung in dieser Richtung nicht beabsichtigt war, wurde diese Spur nicht weiter verfolgt. Auch für verschiedene Kieselsäuren, die bis zur Cl'-Freiheit des Außenwassers dialysiert waren, zeigten sich Unterschiede in den Koagulationswärmen, je nachdem die Hydrosole aus Kali- oder Natronwasserglas hergestellt waren (Tabelle 13).

Durch die vorstehende Arbeit wurde gezeigt, daß bei Verwendung gleicher Volumina von Hydrosol und Koagulationsmittel die

Koagulationswärme bei gegebener Temperatur abhängig ist von der Art und Konzentration des Koagulationsmittels und des Hydrosols. Durch Störungen erhält man für die Gewichtseinheit des Hydrosols verschiedene Koagulationswärmen, je nachdem diese an konzentrierteren oder verdünnteren Lösungen bestimmt werden. Es wurde versucht hierfür eine Erklärung zu geben. Wenn diese zutrifft, ist der für verdünnte Lösungen erhaltene Wert der Koagulationswärme der richtigere.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1909.

Über positives Eisenoxydhydrat.

Von

H. W. FISCHER.¹

Mit 1 Figur im Text.

Vor kurzem hat MALFITANO² eine kolloidchemische Studie am Eisenhydroxyd veröffentlicht. Nun habe auch ich mich vor längerer Zeit mit diesen „positiven“ Solen und Gelen beschäftigt. Da meine Resultate die von MALFITANO vielfach ergänzen, und ich auch demnächst über die in physiologischer Hinsicht recht interessanten „negativen“ Hydrosole des Eisenhydroxyds zu berichten haben werde, so dürfte es vielleicht nicht unangemessen sein, wenn ich hier kurz die Resultate meiner damaligen Arbeiten leichter zugänglich mache.

MALFITANO betrachtet ein Kolloidpartikel als sozusagen eine Molekel einer sehr komplexen Verbindung, die sich dann bildet, wenn die Konzentration des absorbierten Stoffes zu der Bildung von Verbindungen des normalen Typus nicht mehr ausreicht. Durch die Steigerung der Komplexität erhält „man“ Mizellen, welche infolge ihrer grossen Masse die optischen, osmotischen, elektrischen Erscheinungen hervorrufen, die für die Kolloide charakteristisch sind.“ Ich aber betrachte, VAN BEMMELENS Gedanken folgend, die Kolloide als chemisch wohl definierte Stoffe, deren Gesamtenergie ausser von den Zustandsvariablen auch noch von einer additiven Grösse K , die als Funktion der Zeit aufgefasst werden kann, abhängig ist. Diese additive Grösse K wäre danach für den Kolloidzustand charakteristisch und würde durch ihre Veränderungen die Veränderung aller von der Gesamtenergie abhängigen Eigenschaften bedingen, z. B. muß ein Gel mit grossem K löslicher und also reaktionsfähiger, wie ein Gel mit kleinem K sein. Im Falle, daß K gleich 0 wird, würde man dann einen gewöhnlichen, also meistens krystalli-

¹ Eine ausführliche Darstellung ist als Habilitationsschrift, Breslau 1907, eine vorläufige Mitteilung in dem Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur 1904 erschienen; für alles experimentelle und gedankliche Detail muß dorthin verwiesen werden.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 232.

sierten Stoff erhalten.¹ Je kleiner K ist, desto gröfser ist das „Alter“. Diesen Mehrgehalt an Energie stellte ich mir damals als in Gestalt einer grofsen Oberflächenentwicklung vorhanden vor, doch sind die folgenden Überlegungen natürlich von dieser Vorstellung unabhängig.

Nun lassen sich beim Eisenhydroxyd wenigstens drei in ihrem Wesen so verschiedene Reihen von Stoffen herstellen, dafs man nicht wohl an einen gradweisen Übergang der Eigenschaften aus der einen Reihe in die andere denken kann. Wenn man z. B. in einer im Bombenrohre erhitzten Eisenchloridlösung zwei durchaus verschiedene Niederschläge vorfindet, einen gelben, spezifisch leichten und einen schweren schwarzen, der, wenn er am Glase festhaftet, metallisch glänzt, so scheint ein Übergang durch gradweise Veränderung der Eigenschaften des einen in den anderen nicht wohl möglich. Es müssen also, wenn die oben vorgetragene Anschauung richtig ist, verschiedene chemische Körper existieren, die als K_0 -Körper sozusagen die Stammsubstanzen der verschiedenen Reihen sind. Das nachzuweisen ist mir auch, wenigstens bei zwei dieser Reihen, völlig gelungen.

Nun ist es mir zwar gelungen, durch eine physikalisch-chemische Methode das Vorhandensein und die Formel von basischen Chloriden, z. B. $\text{Fe}_2\text{Cl}_5\text{OH}$, wahrscheinlich zu machen. Aber diese Körper scheinen sich nur bei niedrigen Temperaturen, z. B. 0° längere Zeit zu halten, bei 80° aber ist ihre Lebensdauer höchstens einige Sekunden. Dann werden sie durch Hydrolyse zersetzt. Sie kommen deswegen als die im folgenden erwähnten durch langdauernde Hydrolyse bei hoher Temperatur hergestellten Stoffe gar nicht in Betracht. Ausserdem ist der Chlorgehalt dieser Niederschläge viel zu gering, um für eine chemische Verbindung des normalen Typs auszureichen. Es kommen also als K_0 -Körper nur Oxyde oder Oxydhydrate des Eisens in Betracht.

Man mufs zur Lösung des Problemes mit möglichst alten Gelen von kleinem K , also der krystallisierten Form möglichst ähnlichen Stoffen arbeiten. Diese zur Untersuchung zu gewinnen, gibt es zwei Wege: Entweder man altert „junge“ Gele auf künstlichem Wege, oder man arbeitet mit von Natur sehr alten Stoffen, d. h. Mineralien. Beide Wege bin ich gegangen.

¹ Siehe darüber H. W. FISCHER und O. BOBERTAG, Zur Theorie der reversiblen Sole, Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, 1908.

Die Umwandlung der Eisenoxydhydrate durch Salzsäure.

Da Gele, wie die Versuche von VAN BEMMELEN zeigen, nur sehr langsam bei niedrigerer Temperatur altern, so mußte also ein Weg gefunden werden, das Altern erheblich zu beschleunigen. Dazu war mir ein Mittel in der Erhitzung in Gegenwart von Säuren oder Basen bekannt.¹ Dabei muß sich nämlich das Eisenhydroxyd bis zu einem, wenn auch kleinem Betrage als Verbindung lösen und durch Hydrolyse immer wieder in einer energieärmeren, also älteren Form abscheiden, genau so, wie durch lange Einwirkung des Lösungsmittels kleine Krystalle zu großen zusammenwachsen müssen. Deswegen wird eine Form bestimmten Altersgrades um so eher auftreten, je weitgehender die Lösung hydrolysiert ist, d. h. je verdünnter und wärmer sie ist.

Das erste Produkt der Hydrolyse einer Eisenchloridlösung ist das „Colloid rouge brun“ VAN BEMMELENS. Es entsteht immer dann, wenn man das Auftreten von FeOH_3 ² erwarten sollte, d. h. bei der Hydrolyse und bei der Fällung der Eisensalze durch Alkalien. Seine Zusammensetzung als Funktion des Wasserdampfdruckes ist nach VAN BEMMELEN:³

	Wassergehalt in Mol.		
	frisch	7 Jahre	16 Jahre
über Schwefelsäure	1.5	1.1	0.7
an der Luft bei 100°	1.3	0.81	0.51
trocknen Raum	0.96	0.45	
bei 150°	0.56		
„ 190°	0.50		
„ 250°	0.3		
„ 300°	0.28		

Daraus bildet sich durch Einwirkung der Salzsäure das „gelbe Kolloid“, was meines Wissens zuerst von GOODWIN (l. c.) beobachtet worden ist. Es verrät seine Anwesenheit schon in geringen Mengen durch grüne Opaleszenz, bildet sich mehr davon, so wird die Lösung im auffallenden Lichte stark trübe, undurchsichtig und opaleszent, ist dagegen im durchfallenden Lichte mit tiefbraunroter Farbe durchsichtig.

An der Opaleszenz läßt sich die Zeit, die das gelbe Kolloid zu seiner Bildung braucht, leicht feststellen, und so kann man die

¹ H. W. FISCHER, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 39.

² GOODWIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **21** (1896), 4.

³ *Z. anorg. Chem.* **20**, 185.

oben ausgesprochene Regel, daß Wärme und Verdünnung die Reaktion begünstigen, prüfen und wird sie bestätigt finden. Die Gefäße müssen allerdings sorgfältig durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt werden, da eine Impfung den Trübungseintritt beschleunigt. Übrigens ist die Umwandlungsgeschwindigkeit auch von der Menge der anwesenden Salzsäure abhängig. Neutralisiert man nämlich die abhydrolysierte Salzsäure zum Teil, so tritt z. B. in einer Lösung, in der $\frac{1}{5}$ des Chlors neutralisiert ist, in 3 Stunden kein gelbes Kolloid auf, während sich dieselbe Flüssigkeit ohne Basenzusatz in kurzer Zeit trübt; ebenso trüben sich in einem Topfe mit kochendem Wasser die Lösungen genau in der Reihenfolge der zugesetzten Basenmengen. Reift man die Suspension durch Bariumsulfat nieder und analysiert den etwas ausgewaschenen Niederschlag (wozu man ihn erst mit siedendem Ammoniak aufschließen muß, weil er sich selbst in heißer konzentrierter Salpetersäure nicht löst), so findet man nur ein stöchiometrisch unzulängliches Quantum Chlor. Das gelbe Kolloid unterscheidet sich von dem braunroten durch seine enorme Schwerlöslichkeit in Säuren. Besonders aber ist seine Wasserverlustkurve eine ganz andere, es verliert zu Anfang mehr, später aber weniger Wasser, wie der braunrote Körper (VAN BEMMELEN).

In trockener Luft ist der H_2O -Gehalt		
bei 15°	bei 100°	bei 150°
1.7 Mol.	1.68 Mol.	1.34 Mol.

Die Wasserverlustgeschwindigkeit ist also schon sehr klein geworden. Bei 200° tritt eine plötzliche Veränderung ein. Innerhalb etwa 16 Stunden verliert es sein Wasser bis auf 0.38 Mol. Dabei geht seine Farbe in schwarz über.¹

Mit diesem Auftreten des gelben Kolloids ist aber ein Endzustand noch keineswegs erreicht. Erhitzt man z. B. eine $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung einige Tage auf 100°, so tritt ein Niederschlag auf, der das Rot des gepulverten Hämatits zeigt. Will man aus konzentrierten Lösungen denselben Körper erhalten, so muß man im Bombenrohre einige Stunden auf etwa 200° erhitzen; der an den Wänden sitzende Körper sieht dann glänzend schwarz, wie Hämatit, aus. Die Tabelle gibt eine Anzahl Analysen der mit Alkoholäther ausgewaschenen Körper aus solchen Bombenröhren wieder.

¹ NICHOLARDOT, *Ann. Phys. Chem.* 1905, 334.

Erhitzung		In 100 cem Lösg.		Verhältnis vom Chlor zum Eisen	Wasser im Niederschlag in ‰		
Zeit in Std.	Temp. in °	Eisen in g	Chlor in g				
I.							
a) 1	150	0.002	0.061	1 : 0.03	3.3 ¹		
b) 3	150	0.001	0.064	1 : 0.02	3.1 ¹		
c) 4	170	0.002	0.064	1 : 0.03	1.4 ¹		
d) 8	170	0.001	0.061	1 : 0.02	1.8 ¹		
II.							
a) 1	150	0.058	0.1775	1 : 0.33	10 ²		
b) 3	150	0.0399	0.1466	1 : 0.27	15 ²		
c) 4	170	0.0203	0.1456	1 : 0.14	1.9 ³		
d) 8	170	0.0252	0.1424	1 : 0.17	2.1 ³		
III.						schwarz	gelb
a) 1	150	0.807	1.55	1 : 0.52	3.3	47 ⁴	
b) 3	150	0.812	1.49	1 : 0.54	2	27 ⁵	
c) 4	170	0.7905	1.526	1 : 0.52	3.2	32 ⁶	
d) 8	170	0.790	1.526	1 : 0.52	3	27 ⁷	

¹ Der Niederschlag ist dunkelrot und in allen Röhren von gleicher Farbe, setzt sich in den länger erhitzten Röhren schneller ab, die Flüssigkeit fluoresziert bei fein verteiltem Niederschlag violett. — ² Modefarbiger Niederschlag. — ³ Purpurschwarzer Niederschlag in glänzenden Flittern. — ⁴ Wenig schwarzer, viel gelber Niederschlag. — ⁵ Mehr schw., viel gelber Niederschl. — ⁶ Schw., viel gelb. Niederschl. — ⁷ Viel schw., viel gelb. Niederschl.

Zunächst zeigt sich, daß je höher die Temperatur und niedriger die Konzentration ist, desto größer ist das Verhältnis vom Chlor zum Eisen in der Lösung, desto weiter ist also die Hydrolyse fortgeschritten.

Die erhaltenen Körper zerfallen in zwei Reihen: 1. in gelbe Körper, mit einem Wassergehalte, der mindestens 10‰ beträgt, aber bei den in der konzentrierten Lösung durch die kürzeste Erhitzung erhaltenen (also jüngsten) Gelen bis 50‰ ansteigen kann; 2. in rote oder schwarze Körper mit stets unter 5‰ Wassergehalt, auch bei diesen haben die in der verdünntesten und am längsten erhitzten Lösung erhaltenen, trotzdem sie weit feiner verteilt sind, den geringsten Wassergehalt. Wie eine besondere Serie zeigte, geht die Farbe ganz stetig aus rot nach schwarz mit abnehmender Feinkörnigkeit über. Die aus Lösungen bis etwa $\frac{1}{10}$ -norm. FeCl_3 entstehenden Körper sind schwarz, bei wachsender Ver-

dünnung mischt sich dazu immer mehr und mehr rot, bis sie schliesslich bei $\frac{1}{100}$ -norm. leuchtend hochrot sind. So gibt ja auch Hämatit, der in Krystallen violettschwarz glänzt, auf der Biskuitplatte einen roten Strich.

Wenn man bedenkt, wie verwickelt der sich abspielende Vorgang ist, bei dem sich zunächst aus FeOH_3 das rotbraune, aus diesem das gelbe, aus diesem das schwarzrote Kolloid bildet, dass die Geschwindigkeit des Vorganges von vielen unkontrollierbaren Nebenumständen abhängt, endlich, dass die Erhitzungsmethode im Bombenofen, was Temperaturkonstanz und genaue Abmessung der Erhitzungszeit anbetrifft, höchst primitiv ist, so ist die Regelmässigkeit, die die Tabelle zeigt, durchaus befriedigend.

Jedenfalls reicht sie aus, um einen Anschluss an die mineralen Oxyde des Eisens herzustellen, mit denen wir uns im nächsten Abschnitte beschäftigen werden. Ähnliche Bombenrohrversuche wurden auch bei anderen Metallen angestellt und zeigen, dass solche Erscheinungen recht verbreitet sind (siehe Tabelle).

Substanz	Niederschlag	Zeit in Stunden	Erhitzg.-Temp. t°
Kobaltchlorid	rötlich-weiß, amorph, wenig, oben schwarzer Beschlag	15	210
Grünes Chromchlorid	grauschwarzes, vielleicht krystallines Pulver	5	185
„	graus Pulver verschwunden, amorpher grüner Niederschlag, oben schwarzer Beschlag	15	210
Nickel	Hellgrün, amorph	15	210
Kuprichlorid	zwei Schichten: oben: weißlich grün, leicht, amorph; unten: graugrün	15	210
Zinnchlorür	oben: graugelb, flockig unten: weiß krystallisiert	15	210
Bleinitrat	reichliche weisse Krystalle	7	210
Wismutnitrat	Magisterium (nach Analyse)	15	210
Manganchlorid	wenig, dunkelbraun	15	210
Zinkchlorid	weiß, amorph	15	210
Aluminiumchlorid	„	10	200
Ferrechlorid	schwarze, wenn durchsichtig, purpurn durchscheinende Platten	15	210

Die mineralischen Oxydhydrate des Eisens.

Da sich bei der Methode, die wir im vorhergehenden Abschnitte kennen gelernt haben, die Darstellung gröfserer Mengen von Versuchs-

material immerhin schwierig gestaltet hätte, so empfahl es sich nun, die Versuche mit den mineralischen Vorkommen, die ja wegen ihres geologischen ungeheueren Alters den K_0 -Körpern sehr nahe stehen oder mit diesen identisch sein müßten, fortzusetzen.

Beim ersten Blicke erschien das hoffnungslos. Es werden in der Literatur nur Körper, die ganz bestimmte hydratische Zusammensetzung haben, aufgeführt und zwar:

1. der Xanthosiderit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit 18.8% Wassergehalt;
2. der Limonit, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.5\text{H}_2\text{O}$ mit 14.4% Wassergehalt;
3. der Göthit $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ mit 10.1% Wassergehalt;
4. Der Hydrohämatit $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit 5.4% Wassergehalt;
5. Der Hämatit Fe_2O_3 .

Mit dem Xanthosiderit werden wir uns im folgenden nicht mehr beschäftigen. Der Autor, der ihn entdeckt hat, ist E. SCHMID.¹ Er führte an ganz unreinem Material zwei Analysen aus, die als Gesamtsumme nur 96% ergeben. „Dieser Verlust wird jedoch durch die nicht ermittelten Mengen kohlensaurer Talk- und Kalkerde, Alkalien, Antimon, Blei und Wismut gedeckt.“ Dafür wird ein Teil des von der offenbar feuchten Substanz bei Trocknen abgegebenen Wassers als Hydratwasser mitgerechnet, weil die Zusammensetzung nicht auf irgend eine chemische Formel passen will (Nr. 1, 2, 3 der Tabelle.)

Meine Analysen an sogenanntem Xanthosiderit zeigen, daß es sich hier sogar um eine ganz ungewöhnlich wasserarme, also, wie wir sehen werden, Göthit nahe Form des Limonits handelt.

Im übrigen beruht die Annahme eines besonderen Mineralen Xanthosiderit auf der Tatsache, daß es Limonite gibt, die mehr Wasser wie 14.4% enthalten. In der erdrückenden Mehrzahl der Fälle enthalten sie aber beträchtlich weniger (Nr. 4—14 der Tabelle), meistens noch unter 13%, sogar Fälle, wo man noch unter 12% Wasser findet sind geradezu häufig. Durch Beimengung wasserfreier Verunreinigungen kann man diese fehlenden 1.5—3% Wasser nicht erklären, die Verunreinigung müßte ja dann 15—25% betragen! Auffällig dagegen ist, daß der Wassergehalt niemals unter 10% sinkt. Wir finden also unsere Erwartung, daß sich auch unter den mineralischen Oxyden des Eisens Substanzen von schwankender Zusammensetzung finden würden, vollkommen bestätigt.

¹ Pogg. Ann. 84, 495.

Nr.	Fundort	Wasserverlust in %		Strich	Bemerkungen
1	Xanthosiderit	beim Glühen	bei 80°		
2	Schmalkalden (Hessen)	10.1	0.1	Ocker	Gelbbraun, strahlig
	Friedrichsroda	10.5	0.1	Rotocker	Aggregat exzentrisch faseriger Kugeln mit matter Oberfläche
3	„	10.4	0.2	lichtmode	Wie Nr. 1
4	Limonite		bei 100°		
5	Görrisseifen	11.4	1.3	mode	Stalaktisch stengl., mattgelbbraun
6	Falkenberg (Leipe)	10.7	2.0	rotbraun	tonige Masse
7	Rofsbach im Westerwalde	12.3	0.83	mode	Traubiger brauner Glaskopf
8	Geyer (Sachsen)	12.4	0.85	dunkelmode	Brauner Glaskopf
	Blintendorf bei Hirschberg im Voigtlande	13.1	0.9	Ocker	Langstrahliger brauner Glaskopf
9	Horhausen	11.8	0.5	lichtmode	Ockrig zersetzter ziemlich grobstrahlig
10	Willmersdorf bei Jauer	13.4	—	gelbbraun	Wellig feinstrahliger brauner Glaskopf
11	Breitenbrunn (Sachsen)	13.0	0.5	orange	Grobstrahlig brauner Glaskopf
12	Scheibenberg (Sachsen)	10.5	0.7	schwarzmode	Zapfen exzentrisch strahliger Textur auf feinstrahliger Schale
13	Nassau	11.7	0.5	dunkelmode	Dichtstrahlig traubiger brauner Glas- kopf mit zapfenförmigen Enden
14	Bohnick (Ungarn)	10.4	1.0	hämatitrot	Feinstrahlig, kleinschaliger brauner Glaskopf

Ich nahm von diesen Substanzen die Kurve des Wasserverlustes bei steigender Temperatur auf. Das Ergebnis zeigt Tabelle.

Limonite.

Nr	Wassergehalt der luft- trokken Substanz	Wasserverlust nach								
		36 St. 80°	18 St. 100°	5 Tag. 100°	4 Tag. 120°	4 Tag. 140°	7 Tag. 165°	3 Tag. 200°	1 Tag. 200°	7 Tag. bis 220°
4	14.4 %	1.26	—	konst.	1.7	1.7	3.2	5.5	5.9	6.8
5	10.7	1.65	—	2.00	2.08	2.12	2.25	5.3	5.9	5.6
6	12.3	—	0.83	1.1	1.45	1.50	—	4.3	5.2	7.9
7	12.4	—	0.85	1.3	1.5	1.55	1.63	6.1	6.9	8.0
8	13.1	—	0.9	1.45	—	—	—	5.05	7.1	8.3

Bis 100° ist ein erheblicher Wasserverlust eingetreten, beim weiteren Erhitzen wird er recht klein, er wächst aber mit jeder neuen Steigerung der Temperatur bis etwa 160°. Dieses Verhalten entspricht dem eines gewöhnlichen krystallisierten Hydrats nicht. Zwischen 165 und 200° findet abermals ein bedeutender Wasserverlust statt. Er ist sehr beträchtlich und beträgt mehrere Prozente und hat auch in 4 Tagen bei 200° sein Ende noch nicht erreicht. Die Farbe der Substanz schlägt dabei aus gelb in rot um. Der Wassergehalt unmittelbar vor diesem Sprunge beträgt bei Nr. 4 9.7, Nr. 5 8.5, Nr. 6 10.3, Nr. 7 10.8%. Der Wasserverlust steigt rapide, sobald der Wassergehalt des Erzes auf etwa 1 Mol oder wenig darüber reduziert ist. Wir werden auf diesen Punkt noch zurückkommen.

Durch diese Wasserverlustkurven ist die Identität des Limonits mit dem im vorigen Abschnitte beschriebenen gelben Kolloide bewiesen. Die Identität der Farbe, der Form der Entwässerungskurve, die gleiche Lage des Zerfallpunktes und auch die beim Altern einem Gehalte von 10% Wasser zustrebende Zusammensetzung lassen gar keinen Zweifel daran aufkommen.

Zugleich haben wir in dieser charakteristischen Entwässerungskurve ein Mittel gefunden, um den Limonit überall dort, wo er sich als Bestandteil eines Gemenges findet, mit Sicherheit erkennen zu können. Wir wenden das sofort auf ein Studium des Hydrohämatis an.

Die nicht sehr zahlreichen Hydrohämatisanalysen, die man in

Hydrohämatische.

Nr.	Fundort	% Wasser	Strich	Bemerkungen
35	Tarnowitz	7.7	fast schwarz	Dichte, matt schwärzliche Massen, eisenschwarz
37	Horhausen	3.5	rotbraun	Grobstrahlige Schalenschicht über feinstrahligem, beinahe dichtem Aggregat
38	Hydrohämatis Bethlen (Siebenbrg)	5.4	braun	Glaskopfstruktur, mit dünnen konzentrischen Schalen über dichten, glänzend muscheligen brechenden Kernen
39	Bendorf bei Bonn	5.5 lufttrock.	rotbraun	Dichtfaserige Schalen mit muscheligen Bruch u. lebhaft glänzender Oberfläche über grobfaserig. braunroten Lagen

der Literatur findet, differieren ebenso, wie beim Limonit erheblich, und zwar schwanken sie hier zwischen 6 und 4⁰/₀, also um ca. 40⁰/₀ des absoluten Betrages. Schon das spricht nicht sehr für die

Hydrohämatische.

Nr.	Wassergehalt der luft-trocknen Substanz	Wasserverlust nach:								
		36 St. 80°	18 St. 100°	5 Tag. 100°	4 Tag. 120°	4 Tag. 140°	7 Tag. 165°	3 Tag. 200°	9 Tag. 200°	7 Tag. bis 220°
35	7.7 %	1.6	2.08	2.3	2.75	2.90	3.40	4.15		
20	6.7	0.5	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.
37	3.5	0.6	0.70	0.73	0.93	1.1	1.22	1.7	2.9	

Existenz dieses Hydrats als eines wohlcharakterisierten Individuums. Auch ist das spezifische Gewicht verschiedener Stücke sehr inkonstant, worauf SAMOJLOFF¹ hingewiesen hat. Auch meine Analysen bestätigen das durchaus. Doch ist immerhin auffallend, daß bei 38 und 39 der gefundene Wassergehalt genau auf die Formel stimmt. Leider ist gerade von diesen Stücken die Wasserverlustkurve nicht aufgenommen worden.

Die Wasserverlustkurve zeigt, daß zwei der Stücke, 35 und 37, ganz zweifellos limonithaltig sind, denn sie zeigen den bekannten Sprung bei 200°, dagegen begegnen wir in Nr. 20 einem neuen Typus, er verliert bei 100° etwas Wasser, und bleibt dann bis 200° konstant.

¹ Zeitschr. pr. Geolog. 11, 302; Zeitschr. f. Miner. 1901 II, 177.

Nr. 20 scheint sich in seinem Verhalten schon mehr den Hämatiten zu nähern.

Diese enthalten, wie die Analyse zeigt, meistens etwas Wasser, und gar nicht selten 1% und darüber.

Von den 20 Analysen kommen zwei nicht weiter in Betracht, da es sich dabei um höchst unreine Körper, sogenannte Eisenocker handelt (Nr. 17 und 19). 17 mit seinen 24% Glühverlust ist deswegen recht interessant, weil es zeigt, wie hohe Wassergehalte man durch Arbeiten mit mangelhaft definiertem Materiale erhalten kann. Nun liegt 24% noch dazu ziemlich nahe bei dem Wassergehalte, den FeOH_3 (25.2) haben sollte. Wenn nun nicht aus meinem großen Material hervorginge, daß die rote Farbe stets zusammen mit sehr niedrigem Wassergehalte auftritt, und FeOH_3 jedenfalls nicht rot, sondern wahrscheinlich farblos ist, so hätte eine Täuschung leicht stattfinden können. Ich hebe das ausdrücklich hervor, weil es mir zur Kritik der meist älteren Analysenliteratur nicht ohne Interesse scheint.

Von den übrigen 18 Stücken zeigen 6 einen Gehalt von 1% und darüber (18, 20, 24, 25, 30, 32) und nur 8 unter 0.5% (16, 21, 22, 23, 26, 27, 28, 33). Diese kleinen Mengen Wassers werden wohl größtenteils Verunreinigungen zuzuschreiben oder von den lufttrockenen Stücken beim Pulvern aufgenommen worden sein. Mit Sicherheit läßt sich das von den Eisenglanzkrystallen 33 und 26 sagen und ist von den Nummern 21, 22, 23 mindestens sehr wahrscheinlich, da das einzige von ihnen auf seine Wasserverlustkurve untersuchte Stück 23, schon sein ganzes Wasser bei 80° abgibt.

Ähnlicher dem übrigen Material dagegen verhält sich 28. Diese Stücke geben nur einen Teil ihres Wassers bei 80° ab, und halten das übrige zäh fest. Diese noch recht erhebliche, meistens noch über 0.5% betragende Menge kann man jetzt wohl kaum noch für einfache Verunreinigung halten.

Man kann also entweder annehmen, daß ein Oxydhydrat des Eisens, vielleicht Göthit oder Limonit in geringen Mengen in den Stücken vorhanden ist. Das ist auch bei Nr. 34 ganz unzweifelhaft der Fall, und zwar muß die Beimengung, wie aus dem Sprung in der Wasserverlustkurve bei 200° zu sehen, hier Limonit sein. Einen Hydrohämatitgehalt würde ich nicht gerne zur Erklärung herbeiziehen, da dessen Existenz nach dem Obigen immerhin zweifelhaft ist.

In der weitaus überwiegenden Anzahl der Fälle aber dürfte es sich um Kolloidwasser handeln. Wir haben vorhin ein Kolloid

Hämatite.

Nr.	Fundort	% Wasser	Strich	Bemerkungen
15	Romskoppe Reinerz	0.8	rotbraun	Derb, pfirsichfarben glänzend, viel Eisenglimmer
16	Itambé Minas Geraes	0.4	schwarz- braun	Martit. Krystall, schönes Oktaeder
17	Hoschnitz Leitmeritz	24.0	rotbraun mehlig	Toneisenstein
18	Irrgang	2.2	rotbraun	Langstrahlig
19	Harz	4.4	—	Roteisenerz
20	Ober-Schmolt-Seifen Löwenberg	6.7	schwarz	Schuppig, blättriger Eisen- glimmer
21	Jauer	0.2	braunrot braun	Feinblättriges dichtes Rot- eisenerz
22	Fuchsberge Striegau	0.07	schwarz bis braun	Grobblättriger Eisenglimmer
23	Gräben Striegau	0.34	schwarz- braun	Feinblättriger, eisenglimmer- ähnlich. Eisenglanz mit Quarz
24	Klein-Mohr Altwatergeb.	1.8	braun	Striemig blättriger Eisenglanz
25	Platten (Böhmen)	1.2	rotbraun	Grobfasriger Glaskopf
26	Altenberg (Sachsen)	0.35	hellbraun	Krystall
27	Ehrenfriedersdorf (Sachsen)	0.33	hellrotbraun	Roter Glaskopf, dicht
28	St. Christoph- Georgenstadt Sachs.	0.43	rot-rotbraun	Derbes Aggregat von Glas- kopfstruktur
29	Filzheide (Schnee- berg)	0.5	dunkel rot- braun	Feinschuppig, bis dicht, am Ende in schuppig feinstrahlige Textur ausgehend
30	Eibenstock (Sachsen)	0.99	fast rot	roter Glaskopf
31	Zorge am Harz	0.64	hellrot	"
32	"	1.0	rotbraun	Schaliger roter Glaskopf
33	Rio (Elba)	0.1	schwarz	Krystalle
34	"	0.68	gelbbraun	Eisenglimmer

kennen gelernt, dessen Wassergehalt ähnlich klein und dessen spezifisches Gewicht und Schwerlöslichkeit groß und das auch in dichten Massen am Glase sitzend, den metallischen Glanz des roten Glaskopfes zeigt. Derselbe Körper scheint auch durch Erhitzung des gelben Kolloids oder des Limonits auf über 200° zu entstehen. Der rote Glaskopf wäre danach als eine stark entwässerte Form des roten Kolloids aufzufassen.

Der letzte noch hierher gehörige Körper, der Göthit, gibt, wie

Hämatite.

Nr.	Wassergehalt der luft- trocknen Substanz	Wasserverlust nach:								
		36 St. 80°	18 St. 100°	5 Tag. 100°	4 Tag. 120°	4 Tag. 140°	7 Tag. 165°	3 Tag. 200°	1 Tag 200°	7 Tag. bis 220°
15	0.8 %	0.18	0.23	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.
18	2.2	1.7	konst.	"	"	"	"	"	"	"
19	4.4	2.03	2.00	etwas gestiegen		"	2.00	"	"	"
23	0.34	0.35	konst.	konst.	—	"	—	—	—	—
24	1.8	0.35	"	"	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.
25	1.2	0.45	"	"	"	"	"	"	"	"
28	0.43	0.00	"	"	"	"	"	"	"	"
30	0.99	0.06	"	"	"	0.1	"	"	"	"
31	0.64	0.06	"	"	"	konst.	"	"	"	"
32	1.0	0.3	"	"	"	"	"	"	"	"
34	0.68	0.1	"	"	"	"	"	"	"	"

bei einem krystallisierten Hydrate nicht anders zu erwarten, gut auf die Formel stimmende Analysenwerte (siehe Tabelle).

Göthit.

Nr.	Fundort	% Wasser
40	Lost-Wisthiel	10.2
41	Goldspitze (Nadeleisen)	10.2
42	Florissant. El Paso	10.6
43	"	9.9
44	? Lepidocrokit	10.6

Ich möchte diesen Teil meiner Versuche so zusammenfassen, daß der Anschluß meiner durch Hydrolyse künstlich gealterten Kolloide an die Mineralien gelungen ist. Der Limonit ist danach mit dem gelben, der Hämatit mit dem schwarzroten Kolloide identisch.

Die K_0 -Körper.

Wir wollen jetzt die Hydroxyde noch einmal in der Reihenfolge, in der sie sich bilden, besprechen, und dabei versuchen, die Frage, zu welchem Körper als K_0 -Körper sie gehören, zu lösen.

In ganz konzentrierten Eisenchloridlösungen kann man beim Fällen das Auftreten eines farblosen Niederschlages beobachten, der aber nach einigen Sekunden schon wieder verschwunden ist, oder sich braun gefärbt hat. Ebenso fällt Eisenchlorid aus einer Wasserglaslösung einen nur schwach gelben Niederschlag, so daß

sich hier vielleicht eine „Kolloidverbindung“ zwischen dem „weißen“ Hydroxyd und der Kieselsäure bildet. Dieser Körper könnte FeOH_3 sein (Fe^{+++} -Ion ist ja farblos). Ein Beweis dafür wird sich aber wohl kaum erbringen lassen, weil es sich in einem Falle zu schnell weiter zersetzt, im anderen das System gar zu verwickelt ist.

Aus diesem Körper entsteht das rotbraune Kolloid. Auch dessen Beständigkeit ist unter Umständen nicht sehr groß, wie wir zur Genüge gesehen haben. VAN BEMMELEN¹ äußert sich über ihn: „Ich habe gemeint, annehmen zu dürfen, daß der kolloidale Zustand von Magnesia ein Hydrogel ist von MgO , H_2O . Aber der kolloidale Zustand von SiO_2 ein Hydrogel ist des Anhydrids von SiO_2 , jedoch bei den meisten von mir studierten Hydrogelen, z. B. von SnO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 usw. habe ich es in Dubio gelassen, wieviel Wasser darin als Gelwasser, wieviel als Hydratwasser zu betrachten sei.“² Der K_0 -Körper hierzu müßte nach VAN BEMMELENS Untersuchungen an sehr alten Formen, ganz unzweifelhaft ein Polymeres des Eisenglanzes sein, denn bei fortschreitendem Altern strebt sein Wassergehalt bei niedrigem Drucke stetig dem Werte 0 zu. Diese Methode des Alternlassen erscheint aber bei dem rotbraunen Kolloid wegen seiner Unbeständigkeit nicht unbedenklich, es könnte dabei auch eine stoffliche Veränderung erfahren. Das scheint auch wirklich der Fall zu sein, denn VAN BEMMELEN selber gibt an, daß seine Kolloide, die „7—16 Jahre unter Wasser gelegen, eine rote Farbe haben, und sich in verdünnter starker Salzsäure nur schwer lösen“. Ihr geringer Wassergehalt läßt es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß sich hier wirklich eine sehr junge Form des „rotschwarzen“ Kolloids gebildet hat.

So zeigte auch ein Antidotum Arsenici, das viele Jahre lang gestanden hatte, und mir von Prof. GADAMER überlassen wurde, eine intensiv rote Farbe. Eine chemische Umwandlung des rotbraunen Kolloids beim Stehen scheint danach doch recht möglich. Dann wäre es aber wahrscheinlich, daß das rotbraune Kolloid zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.5\text{H}_2\text{O}$ als K_0 -Körper gehört. Nach VAN BEMMELEN wird ja bei einem ganz frischen Kolloide der Wassergehalt über konzentrierter Schwefelsäure nicht kleiner wie 1.5 Mol, was er viel auffällig findet. Dann ist es RUFF¹ durch Erwärmen des ganz frischen rot-

¹ Es scheint danach, daß VAN BEMMELEN das von CORNU, *Zeitschr. f. Kolloidchemie* 4 (1909), 89 entdeckte Gesetz der Homoisochemite bereits seit etwa 30 Jahren gekannt hat.

² *Z. anorg. Chem.* 59, 226.

braunen Kolloids bis 40° unter sehr starkem Drucke gelungen, einen nicht krystallisierten, gelben Stoff herzustellen, dessen Wassergehalt sich nur wenig mit dem Dampfdrucke ändert und den Wert von 1.5 Mol nicht zu unterschreiten scheint.

Wird um 6 Monate älteres Kolloid in derselben Weise behandelt, so erhält man nicht mehr einen Körper von der Zusammensetzung 14.4%, sondern 12.3%. Es scheint also eine Umwandlung erlitten zu haben, und wird sich vielleicht direkt ins rote umwandeln, d. h. dem energiearmen Endprodukte bei langsamer Leitung der Reaktion zustreben.²

Das ein so unbeständiger Körper nicht als Mineral vorkommt, dürfte kaum überraschen. Ich habe es jedenfalls nicht finden können.

CORNU behauptet zwar, ohne sich auf irgendwelche eigene Versuche oder fremde Zahlen zu stützen, der braune Glaskopf, also Limonit, sei dieses Hydrat, und Stilpnosiderit die dazu gehörige Kolloidform. Da aber, wie wir gesehen haben, Limonit selber ein Kolloid ist, so ist diese Behauptung wohl damit erledigt.

Wir kommen nun zum gelben Kolloide, dessen Identität mit dem Limonite wir vorhin bewiesen haben. Dafs in ihm 1 Mol des Wassers in einer anderen Form gebunden sein mufs, wie sonst in Kolloiden, erhellt von selbst. Nur sehr schwer sinkt der Wassergehalt unter 1 Mol, tut er es aber, so stürzt der Wassergehalt sofort beträchtlich herunter, und zugleich findet eine Änderung aller Eigenschaften, z. B. auch der Farbe statt. Dieses Verhalten entspricht ganz dem, das ein kolloides Hydrat zeigen sollte. Ist das chemische Hydrat, welches als Kolloid vorliegt, sehr beständig, so wird sich bald bei fallendem Dampfdrucke der Wassergehalt nur wenig mehr ändern. Beginnt sich aber das Hydrat zu zersetzen, so wird bei konstantem Dampfdrucke ein grofser Teil des Hydratwassers fortgehen (siehe die glatte Kurve der Figur), bis die Absorption des sich bildenden dehydratisierten Kolloids weiterem Wasserverluste ein Ende bereitet.

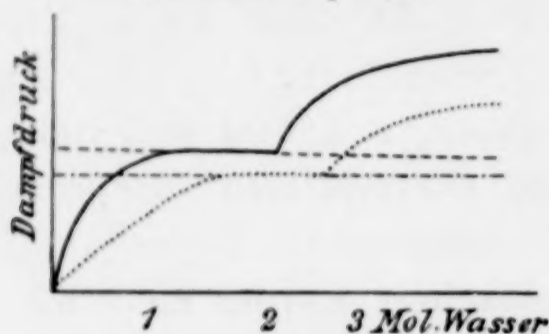
Wir erhalten also sehr nahe, aber etwas über einem Gehalte von a Mol Hydratwasser (a mufs eine ganze Zahl sein) einen scharfen Knick, wenn wir den Wassergehalt als die eine, den Wasserdampfdruck als die andere Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystemes auftragen. Ist das Hydrat dagegen nicht so beständig, so wird es noch eine ziemliche Masse adsorbierten Wassers enthalten,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1902), 3417.

² Vgl. SKRABAL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14**, 529.

wenn es schon Hydratwasser zu verlieren beginnt. Der Knick wird um einen gewissen Betrag b zuweit nach rechts liegen (siehe die punktierte Kurve der Zeichnung).

Schematisierte Entwässerungskurven II.
Kolloider Hydrate.



Punktiert gezeichnet.

Eines unbeständigen kolloiden Hydrats. (Zersetzungsdampfdruck des Hydrats punktiert gezeichnet.)

Glatt gezeichnet.

Eines beständigen kolloiden Hydrats. (Zersetzungsdampfdruck des Hydrats punktiert gezeichnet.)

Durch diese Überlegung wird der experimentelle Befund von VAN BEMMELEN und mir wohl ausreichend geklärt. Auch mit RUFFS Ansicht darüber dürfte das wohl im wesentlichen zusammentreffen.

Dafs die schwarzroten Kolloide, resp. Hämatite zum Eisenglanz als K_0 -Körper gehören, dürfte ohne weiteres klar sein.

Hier dürfte vielleicht noch der Ort sein, ein Wort über den Hydrohämatit zu sagen. Seine Existenz als Mineral war, wie wir sahen, recht zweifelhaft. Dagegen ist es RUFF gelungen, mit seiner Methode einen Körper herzustellen, dessen Wassergehalt ziemlich konstant 0.5 Mol beträgt. Die Schwankungen sind aber doch recht erheblich und betragen ca. 20% des Absolutwertes, genau, wie bei den Hydrohämatitanalysen. Immerhin würde damit wohl die Existenz des Hydrohämatites als eines Hydrats gesichert sein, da man ja nicht erklären könnte, warum die Zahlen gerade merkwürdigerweise so häufig um 0.5 Mol liegen.

Nach unseren Versuchen aber scheint eine andere Erklärung immerhin denkbar, denn, wie unsere Entwässerungstabelle der Limonite zeigt, beginnt der rote Stoff wieder, sein Wasser fester zu halten, wenn es auf etwas unter ein halbes Mol gesunken ist. Diese Tatsache könnte die Erscheinung, dafs gerade um 0.5 Mol herum so auffallend viel Analysenwerte liegen, recht gut erklären.

Breslau, Physikal. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1910.

Über Arsenigmolybdate.

Von

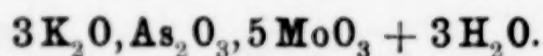
FRITZ EPHRAIM und HERMANN FEIDEL.

Im Laufe seiner umfassenden Arbeiten über die kondensierten Säuren hat GIBBS auch zwei „Arsenosomolybdate“, $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Diese Verbindungsklasse verdient insofern einiges Interesse, als in ihr ein reduzierbarer Bestandteil, MoO_3 , und ein reduzierender, As_2O_3 , vorhanden ist, welche gegenseitig keine Wirkung aufeinander ausüben, ähnlich, wie dies bei den Molybdänsulfiten¹ der Fall ist. Gelegentlich einer Wiederholung der GIBBSschen Versuche zur Darstellung dieser Körper gelang es nun auf keine Weise, dieselben wiederzu-erhalten. Es wurde daher versucht, ob vielleicht auf andere Weise Arsenigmolybdate darstellbar sind, oder ob diese Verbindungsklasse aus der Literatur zu streichen ist. Die folgenden Versuche zeigen, daß solche Körper allerdings erhalten werden können, jedoch nicht nach den GIBBSschen Methoden, und daß ihnen auch andere Formeln zukommen, als die von GIBBS ermittelten. Es sei hier darauf verzichtet, die sehr große Anzahl von Versuchen anzuführen, bei welchen die Darstellung krystallisierter Arsenigmolybdate nicht glückte. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zersetzen sich nämlich die Lösungen unter Abscheidung von arseniger Säure oder sie trocknen zu einer glasigen, harten, völlig durchsichtigen Masse ein, welche keine Anzeichen von Krystallisation zeigt. So gelang z. B. die Darstellung eines Ammoniumsalzes trotz vieler Bemühungen überhaupt nicht. In anderen Fällen aber erhält man sehr schön krystallisierte Verbindungen, die durchaus wohlcharakterisiert sind. Auch durch Umsetzung der nicht krystallisierenden Ammoniumsalz-lösungen mit Barium- oder Kupfersalzen konnten gut krystallisierte Salze erhalten werden, die nun auch neben dem betreffenden Schwermetall Ammonium enthielten. In anderen Fällen entstanden bei diesen Umsetzungen Substanzen, welche so wenig Arsen und Am-

¹ Vgl. besonders ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **15**, 181.

monium enthielten, daß dies wahrscheinlich als Beimengung angesehen werden muß.

Durch die folgende Beschreibung ist die Reihe der Arsenigmolybdate einigermaßen charakterisiert. Es ist aber zweifellos, daß die Zahl der aufgefundenen Salze noch vergrößert werden könnte.



Kocht man eine Lösung von 3 Mol. Kaliumcarbonat und 6 Mol. Molybdäntrioxyd mit 1 Mol. Arsentrioxyd, so löst sich dieses, wobei die Lösung eine hellgrüne Farbe annimmt. Aus dieser Lösung krystallisierte zuerst arsenfreies Kaliummolybdat. Nunmehr wurde dessen Mutterlauge in einer Krystallisierschale soweit eingedampft, bis sich ein gummiartiger Überzug zu bilden begann, die beim Erkalten ausfallende weiße Masse durch Wasserzusatz gerade wieder in Lösung gebracht und alsdann über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt, wobei bald erhebliche Mengen weißer Krystalle entstanden. Sie waren in Wasser leicht löslich, bis auf einen geringen weißen Rückstand, der durch Zusatz von Natronlauge oder Salzsäure leicht verschwand. Die wässrige Lösung gibt mit Bariumchlorid anfangs nur eine Trübung, bei längerem Stehen einen weißen Niederschlag. Calciumchlorid, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat oder Alkohol fällen nicht, dagegen gibt Bleiacetat einen voluminösen weißen Niederschlag. Nach dem Oxydieren der Lösung mit Salpetersäure erscheint eine weiße Fällung. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.7894 g Substanz gaben	0.1954 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.		
0.8330 g „ „	0.2049 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.		
0.7894 g „ „	0.4569 g MoO_3 .		
0.8330 g „ „	0.4809 g MoO_3 .		
1.5669 g „ „	0.6318 g K_2SO_4 .		
1.2320 g „ „	0.5037 g K_2SO_4 .		
	Berechnet:	Gefunden:	
$3\text{K}_2\text{O}$	22.54	21.81	22.12
As_2O_3	15.77	15.78	15.67
5MoO_3	57.38	57.87	57.73
$3\text{H}_2\text{O}$	4.31	4.54 (Diff.)	4.48 (Diff.)
$3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 5\text{MoO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00	100.00

Aus der Mutterlauge schied sich beim Eindampfen eine gummiartige gelbe Masse aus. Ein Tropfen derselben erstarrte auf dem Uhrglase zu einem Brei von Butterkonsistenz und Farbe. Ein Teil

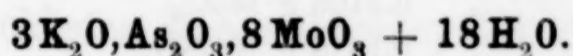
dieser Substanz wurde in Wasser gelöst und in gleichen Volumteilen dieser Lösung wurde durch Analyse gefunden:

$$\begin{aligned} 0.3300 \text{ g } K_2SO_4 &= 0.1785 \text{ g } K_2O & 0.4440 \text{ g } MoO_3 \\ 0.2030 \text{ g } Mg_2As_2O_7 &= 0.1296 \text{ g } As_2O_3 \end{aligned}$$

Es verhält sich demnach:

$$\begin{array}{ccccccc} K_2O & : & As_2O_3 & : & MoO_3 & = & \\ 0.18 & : & 0.06 & : & 0.30 & = & \\ 3 & : & 1 & : & 5 & & \end{array}$$

Dieser zweite Anschufs entspricht also gleichfalls der Formel $3 K_2O, As_2O_3, 5 MoO_3$.



Eine Lösung von 1 Mol. Arsentrioxyd in einer solchen von 2 Mol. Kaliumcarbonat wurden in der Wärme mit 4 Mol. Molybdäntrioxyd abgesättigt. Die entstehende, durch teilweise Reduktion dunkelblaue Flüssigkeit wurde filtriert und so lange eingedampft, bis Krystallisation begann. Nunmehr wurde mit Wasser nochmals alles in Lösung gebracht und dann vorsichtig eingedunstet, wobei schöne, weisse Krystalle erhalten wurden, die abgepresst und lufttrocken analysiert wurden. — Sie besaßen das spez. Gew. 3,15 bei 16° und lösten sich ohne Rückstand in Wasser. Silbernitrat gibt in dieser Lösung einen weißgelben, Bleiacetat einen voluminösen weissen, Bariumchlorid einen flockigen weissen Niederschlag. Calciumchlorid verursacht beim Stehen eine Trübung, Kupfersulfat und Alkohol geben keine Fällungen.

0.4567 g Substanz gaben 0.0726 g $Mg_2As_2O_7$.

0.5041 g „ „ 0.0790 g $Mg_2As_2O_7$.

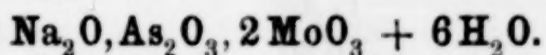
0.2876 g „ „ 0.0785 g K_2SO_4 .

0.4287 g „ „ 0.1179 g K_2SO_4 .

0.4567 g „ „ 0.2680 g MoO_3 .

0.5041 g „ „ 0.2948 g MoO_3 .

	Berechnet:	Gefunden:	
$3K_2O$	14.46	14.76	14.87
As_2O_3	10.20	10.14	9.99
$8MoO_3$	58.80	58.66	58.48
$18H_2O$	16.55	16.44 (Diff.)	16.66 (Diff.)
$3K_2O, As_2O_3, 8MoO_3, 18H_2O$	100.01	100.00	100.00

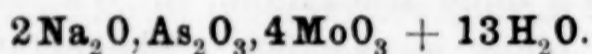


Dieses Salz krystallisierte aus einer Lösung von je 1 Mol. Arsentrioxyd und Natriumcarbonat, welche mit 2 Mol. Molybdäntrioxyd

versetzt war, beim Stehen über Schwefelsäure in sehr schönen, grossen, treppenförmig angeordneten, fast rechtwinkligen Krystalltafeln vom spez. Gew. 3.43 bei 16°. Es löst sich leicht und ohne Rückstand in Wasser. Die Reaktionen der wässrigen Lösung sind denen von $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 8\text{MoO}_3$ durchaus ähnlich, nur gab Alkohol einen weissen Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt gleichfalls bei längerem Stehen einen weissen Niederschlag.

0.9236 g	Substanz	gaben	0.4278 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.7184 g	"	"	0.3353 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.9236 g	"	"	0.4019 g	MoO_3 .
0.7184 g	"	"	0.3106 g	MoO_3 .
0.8352 g	"	"	0.1810 g	Na_2SO_4 .
0.7062 g	"	"	0.1492 g	Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:	
Na_2O	9.48	9.47	9.23
As_2O_3	30.18	29.52	29.73
2MoO_3	43.89	43.52	43.24
$6\text{H}_2\text{O}$	16.46	—	—
$\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	100.01		



Dampft man eine Lösung der für diese Formel berechneten Komponenten soweit ein, dass sie beim Erkalten krystallisiert, so besitzt dieser erste Anschufs nicht die erwartete Formel. In einem Falle zeigten die so dargestellten gelbweissen Krystalle das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{As}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3 = 0.130:0.120:0.298$. Der zweite Anschufs hatte dann allerdings die Zusammensetzung $2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{MoO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$. Ein dritter Anschufs erwies sich als nicht einheitlich, da verschiedene Partien verschiedene Analysenresultate lieferten.

0.8708 g	Substanz	gaben	0.2422 g	As_2O_3 .
0.8708 g	"	"	0.4424 g	MoO_3 .
0.3908 g	"	"	0.0982 g	Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
$2\text{Na}_2\text{O}$	10.97	10.98
As_2O_3	17.48	17.72
4MoO_3	50.80	50.80
$13\text{H}_2\text{O}$	20.64	20.50 (Diff.)
$2\text{Na}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$	99.99	100.00

Ammonium-Barium-Arsenigmolybdat.

Ammonium-Arsenigmolybdate konnten, wie erwähnt, nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Eine Lösung, welche auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 1 Mol. Arsentrioxyd und 2 Mol. Molybdäntrioxyd enthielt, gab jedoch bei der Umsetzung mit Bariumchlorid ein Ammonium-Barium-Arsenigmolybdat. Um dasselbe zu erhalten, wurde die erwähnte Lösung in der Kälte mit einem Überschufs von Bariumchlorid gefällt und dann mit einer zur Lösung des entstandenen Niederschlages genügenden Menge Wasser gekocht. Wurde die so erhaltene Flüssigkeit eingedampft, so dafs beim Abkühlen Krystallisation eintrat, so schieden sich mikroskopisch kleine Krystallkörner aus, welche bei 16° das spez. Gew. 3.14 besaßen. Die mit diesen erhaltenen Analysenwerte liegen in der Mitte zwischen den Formeln $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{BaO}, 3\text{As}_2\text{O}_3, 7\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}$ und $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{BaO}, 5\text{As}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 50\text{H}_2\text{O}$. Diese letztere Formel läfst sich schreiben: $5\text{M}_2\text{O}, 5\text{As}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 50\text{H}_2\text{O}$, d. h. $\text{M}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$. Sie würde also dem angewandten $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$ entsprechen, derart, dafs ein Teil des Ammoniums durch Barium ersetzt ist. Daher besitzt sie eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Zumal auch bei der Umsetzung mit Kupferchlorid das gleiche Resultat erzielt wurde, so kann wohl angenommen werden, dafs wirklich dieser Körper vorlag, jedoch nicht in ganz reinem Zustande.

0.4368 g	Substanz	gaben	0.0138 g $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.
0.4063 g	„	„	0.0120 g $(\text{NH}_4)_2\text{O}$.
0.5920 g	„	„	0.0577 g BaSO_4 .
0.3428 g	„	„	0.0368 g BaSO_4 .
0.3144 g	„	„	0.1280 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.3144 g	„	„	0.1288 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
0.3144 g	„	„	0.1285 g MoO_3 .
0.3144 g	„	„	0.1293 g MoO_3 .

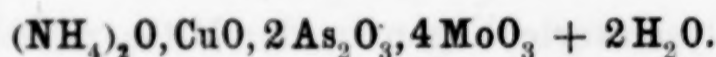
	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{BaO}, 3\text{As}_2\text{O}_3,$ $7\text{MoO}_3, 30\text{H}_2\text{O}:$	Berechnet für $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{3/5}, [\text{BaO}]_{2/5},$ $\text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}:$	Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	2.22	4.11	3.15	2.94
BaO	6.52	8.09	6.45	6.58
As_2O_3	42.95	37.97	40.87	41.13
MoO_3	25.31	26.10	25.86	26.10
H_2O	23.01	23.73	23.67 (Diff.)	23.25
	100.01	100.00	100.00	100.00

Wurden Lösungen von $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{MoO}_3$ oder von $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 6\text{MoO}_3$ mit Bariumchlorid in gleicher Weise um-

gesetzt, so wurden Substanzen erhalten, denen nach der Analyse die Formel $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 16\text{BaO}, 1\text{As}_2\text{O}_3, 34\text{MoO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 14\text{BaO}, \text{As}_2\text{O}_3, 31\text{MoO}_3, 47\text{H}_2\text{O}$ zukam. Diese Substanzen sind wohl anzusehen als $\text{BaO}, 2\text{MoO}_3$, welches durch etwas Ammonium und Arsen verunreinigt war. Immerhin betrug der Arsengehalt in beiden Substanzen 2.5 %.

Kupfer-Ammonium-Arsenigmolybdat.

Sowohl Lösungen, welche $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3$, als auch Lösungen, welche $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 4\text{MoO}_3$ enthalten, geben beim Umsetzen mit Kupferchlorid Salze, die sich von der Formel $\text{M}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3$ ableiten:

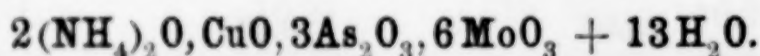


Eine konzentrierte Lösung, welche 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 1 Mol. As_2O_3 und 2 Mol. MoO_3 enthielt, wurde mit konzentrierter Kupferchloridlösung umgesetzt. Es resultierten schöne Krystalle von oktaedrischer Form mit abgestumpften Ecken vom spez. Gew. 2.50 bei 16°. Die salzsaure Lösung dieser Krystalle gab mit Bariumchlorid keinen Niederschlag, ebensowenig mit Calciumchlorid. Bleiacetat gab einen voluminösen weissen Niederschlag, Quecksilberchlorid und Alkohol gaben keine Fällung.

0.7086 g	Substanz	gaben	0.3818 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.5784 g	"	"	0.3092 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.6730 g	"	"	0.0328 g	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$.
0.4733 g	"	"	0.0234 g	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$.
0.7086 g	"	"	0.0377 g	Cu.
0.7086 g	"	"	0.3620 g	MoO_3 .

	Berechnet:	Gefunden:	
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	4.56	4.87	4.94
CuO	6.98	6.66	—
$2\text{As}_2\text{O}_3$	34.20	34.34	34.06
4MoO_3	51.09	51.09	—
$2\text{H}_2\text{O}$	3.15	3.04	—
$\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{CuO}, 2\text{As}_2\text{O}_3, 4\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$		99.99	100.00

Auch dies Salz entspricht also der Formel $\text{M}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, \text{aq.}$



Fügt man zu einer Lösung, welche auf 2 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 1 Mol. Arsentrioxyd und 4 Mol. Molybdänsäure enthält, Kupferchlorid, so entsteht ein deutlich krystallinischer Niederschlag, der sich leicht

zu Boden setzt. Aus der überstehenden Lauge krystallisieren nach längerem Stehen geringe Mengen desselben Salzes in glänzenden Kryställchen aus. Unter dem Mikroskop erscheinen diese als Drillinge von kleinen dicken Prismen, die sich unter einem Winkel von 60° kreuzen und wie sechsblättrige Blumen aussehen. Das spez. Gew. betrug bei 16° 3.170. — Die Fällungsreaktionen der salzsauren Lösungen waren dieselben, wie die des vorerwähnten Salzes.

0.4042 g	Substanz	gaben	0.0216 g	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$.
1.0464 g	„	„	0.0549 g	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$.
0.7004 g	„	„	0.0224 g	Cu.
0.5038 g	„	„	0.0169 g	Cu.
0.7004 g	„	„	0.3568 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.5038 g	„	„	0.2553 g	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.
0.7004 g	„	„	0.3188 g	MoO_3 .
0.5038 g	„	„	0.2309 g	MoO_3 .

	Berechnet:	Gefunden:	
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5.55	5.34	5.25
CuO	4.13	4.00	4.20
$3\text{As}_2\text{O}_3$	46.07	32.47	32.30
6MoO_3	31.67	45.52	45.83
$13\text{H}_2\text{O}$	12.48	12.67 (Diff.)	12.42 (Diff.)
$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{CuO}, 3\text{As}_2\text{O}_3, 6\text{MoO}_3, 13\text{H}_2\text{O}$	100.00	100.00	100.00

Bemerkenswert ist, dass auch hier ein Salz der Formel $\text{M}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_3, 2\text{MoO}_3, \text{aq.}$ vorliegt.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1910.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen. LXXIII.**

Über Kobalt-Goldlegierungen.

Von

W. WAHL.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Legierungen des Kobalts mit Gold sind bis jetzt nicht systematisch untersucht worden. Die Darstellung und Untersuchung einzelner Kobalt und Gold enthaltender Legierungen wird in der Literatur überhaupt nur einmal erwähnt: HATCHETT hat nämlich gelegentlich der ausgedehnten Untersuchungen, die er im Auftrage der englischen Regierung in den ersten Jahren des vorigen Jahrhunderts über Goldlegierungen, die möglicherweise als Münzmetalle geeignet wären, ausführte, auch Legierungen von Gold mit Kobalt, und von Gold mit Kupfer und Kobalt dargestellt, und berichtet über deren spezifisches Gewicht und Fähigkeit der Reibung zu widerstehen.¹

Über Gold-Kobaltverbindungen liegen keine Angaben vor, und, wie die folgende Untersuchung zeigt, existieren solche auch nicht.

Versuchsbedingungen und Ausgangsmaterial.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von reinem Gold und Kobalt im elektrischen Kohlerohrkurzschlußsofen dargestellt. Es wurden hierbei Meißner Porzellanschmelzrohre von 15 mm lichter Weite und 10 cm Höhe verwendet. Das Gemisch der Metalle wurde im Stickstoffstrome bis etwa 1600°, d. h. rund 100° über den Schmelzpunkt des Kobalts erhitzt, mit einem Thermoelement-Schutzrohr gut umgerührt, und nach dem Erstarren der Schmelze nochmals geschmolzen und umgerührt. Dann erst wurden die Erstarrungs- und Erhitzungskurven mit dem Thermoelement aufgenommen. Die erhaltenen Reguli wurden

¹ HATCHETT, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **40** (1803), 1 u. 2 und *Gehlen's neues allg. Journ. d. Chem.* **4** (1805), 50.

der Länge nach in zwei Hälften zersägt, von denen die eine, geschliffen und poliert, zur Strukturuntersuchung unter dem Mikroskop, die andere Hälfte zu den magnetischen Bestimmungen usw. diente. Es wurden von jeder Legierung je 20 g hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten Feingold von der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt“ in Berlin (vorm. Rössler & Co., Frankfurt a. M.) und pulverförmiges reines Kobalt, Marke „Kahlbaum“, von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Das pulverförmige Kobalt fängt bei 900—950° an sich stark zusammen zu backen, und zieht sich beim Erhitzen auf diese oder höhere Temperaturen zu einem im Schmelzrohr freistehenden Zylinder zusammen, der mehr oder weniger porös ist, aber doch so fest, daß er an einer rotierenden Schmirgelscheibe geschliffen werden kann. — Dieses reine pulverförmige Kobalt „Kahlbaum“ greift das Porzellan der Schmelz- und Thermoelement-Schutzrohre nur bei dem ersten Zusammenschmelzen an. Wenn man den erhaltenen Regulus zerdrückt und wieder umschmilzt, findet man, daß der Schmelzpunkt meist nach zweimaligem Umschmelzen konstant ist und das Porzellan nicht mehr, oder nur unbedeutend angegriffen wird. Das in dem Handel vorkommende Kobalt in Würfelform greift dagegen bei den ersten Schmelzungen das Porzellan unter Bildung einer tiefblauen glasigen Schlacke recht stark an. Der Schmelzpunkt dieses Kobalts wurde bei den ersten Schmelzungen in manchen Proben 30—40° unterhalb desjenigen des reinen Kobalts gefunden, stieg aber nach jedem Umschmelzen an, um schließlich den normalen Schmelzpunkt fast zu erreichen. Die Abkühlungskurven nach den ersten Schmelzungen zeigten außerdem zwei voneinander ziemlich deutlich unterscheidbare Haltepunkte in einem Abstände von etwa 14°, und diese Haltepunkte flossen bei mehrfachem Umschmelzen in einen zusammen. Aus den Zustandsdiagrammen Eisen-Kobalt,¹ und Nickel-Kobalt² geht hervor, daß ein geringer Fe- oder Ni-Gehalt des Kobalts diese Erscheinung nicht hervorrufen kann, und es ist deshalb anzunehmen, daß dieselbe durch eine Verunreinigung an Oxyd bedingt wird, welches beim Umschmelzen verschlackt und entfernt wird.

Die Temperaturbestimmungen wurden mit einem Platin- und Platin-Rhodiumthermoelement, dessen Drähte 0.2 mm dick waren, sowie einem mit Temperaturskala versehenen Zeigergalvanometer

¹ TAMMANN und GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 353.

² TAMMANN und GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 217.

von Siemens & Halske ausgeführt. Zum Eichen des Thermoelementes dienten die folgenden Metallschmelzpunkte als Fixpunkte:

		Angabe des Thermoelements im Mittel	Korrektion
Sb	630.6°	629.5°	1.1°
Ag	961.5°	952°	9.5°
Au	1064°	1053.5°	10.5°
Ni	1451°	1428.5°	22.5°

Bei der Aufnahme der Erhitzungs- und Abkühlungskurven wurde die Temperatur alle 10 Sekunden abgelesen. Von jeder Schmelze wurden mindestens zwei Abkühlungskurven aufgenommen.

Beobachtungen über die Unterkühlung des Kobalts.

Bei den zahlreichen Umschmelzungen des Kobalts, die zwecks Reinigung desselben unternommen waren, wurden einige Beobachtungen über die Unterkühlung des Kobalts gemacht, die durch die extremen Werte der Unterkühlung interessant sind, und deshalb hier kurz mitgeteilt werden sollen. Es ist auch schon früher in Arbeiten über Kobaltlegierungen auf die große Unterkühlungsfähigkeit des Kobalts hingewiesen worden; so erwähnen GUERTLER und TAMMANN,¹ daß sie Unterkühlungen bis zu 50° beobachteten.

Bei dem Handelskobalt in Würfeln trat bei den ersten Schmelzungen im allgemeinen keine Unterkühlung auf, aber je mehr die Verunreinigungen durch Verschlackung mit dem Porzellan entfernt wurden, um so größer erwiesen sich auch im allgemeinen die beobachteten Unterkühlungen. Das Kobalt „Kahlbaum“ in Pulverform krystallisierte fast immer nach vorhergehender mehr oder weniger

Tabelle 1.

Unterkühlung in °	Temperaturanstieg beim Ein- tritt der Krystallisation in °	Krystallisations- dauer in Sekunden
keine	—	80—85
26	19	67
28	28	68—75
47	29	63
56	56	63—68
74—83	74—83	52—54
83	36	50
149	145	—
175—189	165—173	10—15
216	186	10—15

¹ GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904) 355.

bedeutenden Unterkühlung. So wurde bei der Aufnahme von 9 Abkühlungskurven an mehreren verschiedenen Portionen des Kobalts „Kahlbaum“ nur ein einziges Mal eine Krystallisation ohne deutlich wahrnehmbare vorhergehende Unterkühlung beobachtet. Die Tabelle 1 enthält einige Beobachtungen über den Betrag der Unterkühlung und der Zeit, innerhalb welcher die etwa 20 g betragende

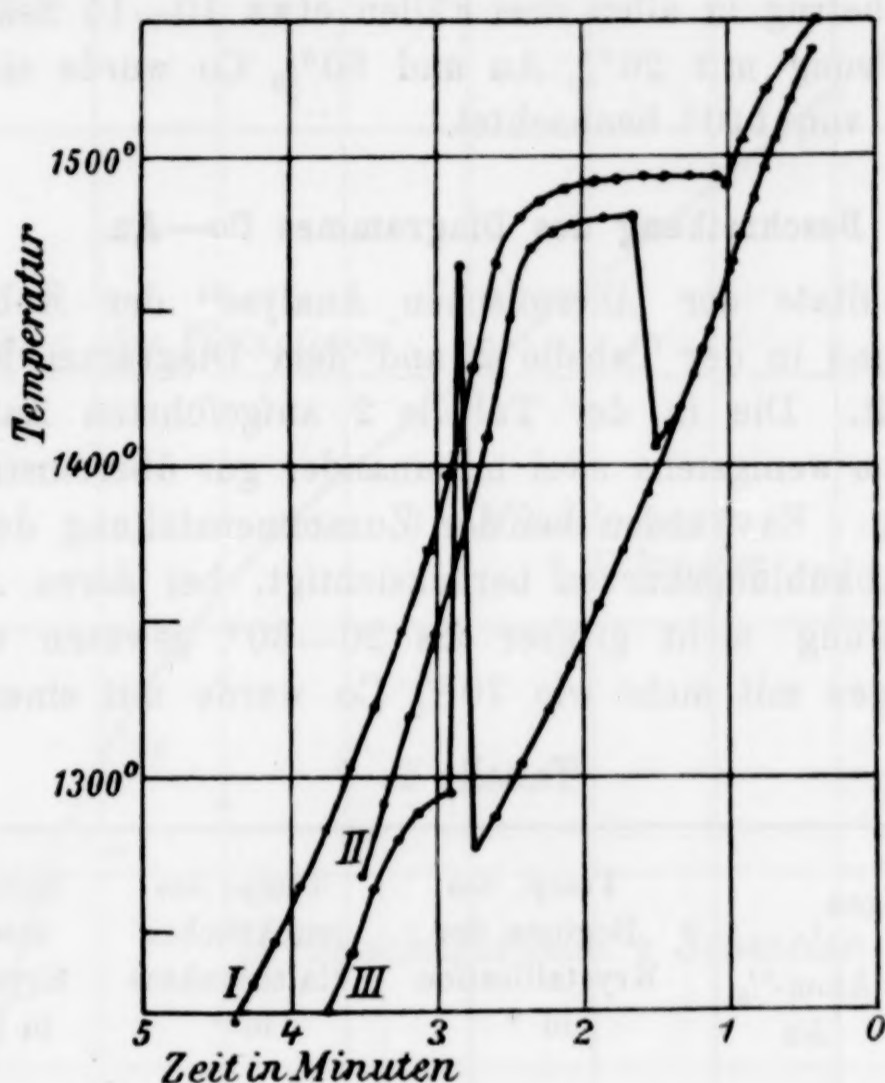


Fig. 1.

Schmelze krystallisierte. Diese Zeit wurde von dem Moment an gerechnet, wo die spontane Krystallisation eintrat.

In der Fig. 1 sind die Erstarrungskurven ohne Unterkühlung (I), nach einer Unterkühlung von $74\text{--}83^\circ$ (II) und von 216° (III) dargestellt. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, ist der Temperaturabfall innerhalb der Schmelze unterhalb dem regelrechten Schmelzpunkt des Kobalts ein ganz kontinuierlicher. Im Falle der Kurve III springt die Temperatur bei 1252° innerhalb etwa 5 Sekunden ganz plötzlich in die Höhe,¹ um wieder ebenso schnell abzufallen.

¹ Der Temperaturgang innerhalb der Schmelze wird hierbei natürlich nicht ganz exakt vom Galvanometer wiedergegeben, da dieser nicht für die Messung von plötzlichen Temperaturschwankungen von den hier in Frage kommenden grossen Beträgen gebaut ist.

Auch die goldarmen Kobaltlegierungen zeigen dieselbe Neigung sich unterkühlen zu lassen, wie das reine Kobalt. Bei der Legierung mit 10% Au und 90% Co trat auf sämtlichen 10 Abkühlungskurven Unterkühlung ein. Wenn nicht geimpft wurde, war der Betrag der Unterkühlung meist ein sehr beträchtlicher: so wurden Unterkühlungen von 170°, 130° und 170° beobachtet. Die Krystallisationsdauer betrug in allen drei Fällen etwa 10–15 Sekunden. — Bei der Legierung mit 20% Au und 80% Co wurde einmal eine Unterkühlung von 110° beobachtet.

Beschreibung des Diagrammes Co—Au.

Die Resultate der „thermischen Analyse“ der Kobalt-Goldlegierungen sind in der Tabelle 2 und dem Diagramm Fig. 2 zusammengestellt. Die in der Tabelle 2 aufgeführten Zahlen sind Mittelwerte von wenigstens zwei miteinander gut übereinstimmenden Bestimmungen. Es wurden bei der Zusammenstellung der Tabelle nur solche Abkühlungskurven berücksichtigt, bei deren Aufnahme die Unterkühlung nicht größer als 20–30° gewesen war. Bei den Legierungen mit mehr wie 70% Co wurde mit einem kleinen

Tabelle 2.

Eingewogen		Temp. des Beginns der Krystallisation in °	Temp. des eutektischen Haltepunktes in °	Zeitdauer der eutektischen Krystallisation in Sekunden
Gew.-% Au	Atom-% Au			
0	0	1493	—	—
2.5	0.76	1484 ¹	—	—
5	1.61	1467	—	—
10	3.22	1450	—	—
15	5.01	1437 ¹	(997)	5
20	6.96	1414	997	10
30	11.37	1375	996	25
50	23.03	1295	995	39
65	35.71	1242	996	64
80	54.48	1140	998	77
90	72.93	995	995	92
94.1	82.69	1010	994	ca. 10
95	85.05	1017	—	—
100	100.00	1064	—	—

Mittel: 996.7°

¹ Mit einem anderen Thermoelement bestimmt.

Körnchen metallischen Kobalts geimpft, gerade beim Passieren des durch einen früheren Versuch annähernd bestimmten Schmelzpunktes.

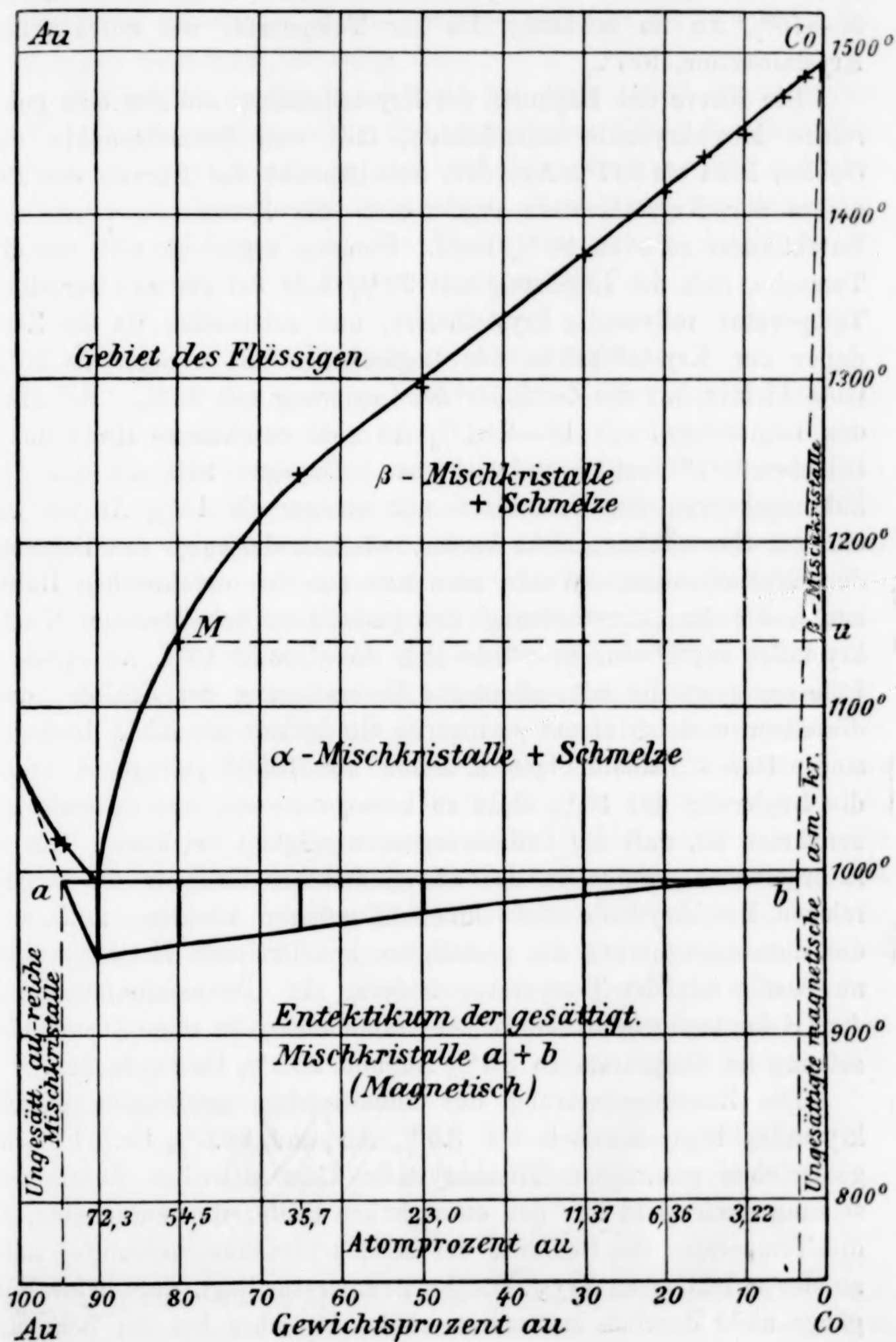


Fig. 2.

Kobalt und Gold mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen miteinander. Beim Zusatz von Gold fällt die Temperatur des Beginnes der Krystallisation zuerst langsam, dann von 60—70% Au an schneller, bis zur Temperatur der eutektischen Krystallisation, 997°.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation, auf der sich goldreiche Mischkrystalle ausscheiden, fällt vom Schmelzpunkte des Goldes, 1064 bis 997°. Aus dem Schnittpunkt der Kurven des Beginnes der Krystallisation ergibt sich die Zusammensetzung des Eutektikums zu etwa 90% Gold. Genauer ergibt sie sich aus der Tatsache, daß die Legierung mit 90% Gold bei ein und derselben Temperatur vollständig krystallisiert, und schließlich ist die Zeitdauer der Krystallisation der Legierungen mit weniger als 90% Gold kleiner, als die Zeitdauer der Legierung mit 90%. Bei allen den Legierungen mit 15—94.1% Au sind eutektische Haltepunkte bei etwa 997° deutlich wahrnehmbar. Dagegen tritt auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit weniger als 15% Au nur ein einziger thermischer Effekt hervor, nämlich derjenige des Beginnes der Krystallisation. Wollte man nun aus den eutektischen Haltezeiten die Zusammensetzung des gesättigten kobaltreichen Mischkrystalles berechnen, so würde sich dieselbe zu 13% Au ergeben. Indessen zeigt die mikroskopische Untersuchung der Schiffe, daß dieselben erst bei einem geringeren Goldgehalt als 3.5% homogen sind. Durch halbstündiges Erhitzen auf 1050° gelingt es nicht, die Legierung mit 10% Gold zu homogenisieren, und da nicht anzunehmen ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur eine so geringe ist, daß die goldreichen Teile in die kobaltreichen Mischkrystalle nicht hineindiffundieren könnten, muß sich die Zusammensetzung des gesättigten kobaltreichen Mischkrystalles nur wenig mit der Temperatur ändern. In Übereinstimmung mit dem Befunde der mikroskopischen Untersuchung ist seine Zusammensetzung im Diagramm zu 3.5% Au und 96.5% Co angegeben.

Die Zusammensetzung des kobaltreichen gesättigten Mischkrystalles läge demnach bei 3.5% Au und 96.5% Co. Für die goldreichen gesättigten Mischkrystalle läßt sich die Zusammensetzung auch nicht aus den eutektischen Haltezeiten entnehmen, da die Temperatur des Beginnes der Mischkrystallausscheidung so nahe an der eutektischen Krystallisationstemperatur liegt, daß beide Vorgänge nicht deutlich zu trennen sind. Da aber bei der Schmelze mit 95% Au, nach dem Verlauf der Abkühlungskurve zu urteilen,

die Krystallisation etwas oberhalb der eutektischen schon vollendet ist, und die Schmelze mit 94.1% Au die Andeutung des eutektischen Haltepunktes aufweist, so liegt die Zusammensetzung des goldreichen gesättigten Mischkrystalles zwischen 94 und 95% Au, und zwar sehr nahe bei 94% Au.

Bekanntlich besitzt das Kobalt bei etwa 1140° einen magnetischen Umwandlungspunkt. Ein thermischer Effekt bei dem Umwandlungspunkte konnte auf den Abkühlungskurven nicht gefunden werden. Da der Umwandlungspunkt durch Gold wahrscheinlich nicht beeinflusst wird, ist die Umwandlungskurve durch die gestrichelte Linie *UM* im Diagramm dargestellt.¹

Die Struktur der Legierungen.

Die Reguli mit geringem Goldgehalt weichen der Farbe nach nur wenig von der des reinen Kobalts ab, die goldreichen wiederum besitzen annähernd die Farbe des reinen Goldes. Bei den polierten Schliffen von mittlerem Goldgehalt unterscheidet man schon bei schwacher Vergrößerung und ohne vorhergehende Ätzung zwei Strukturelemente verschiedener Farbe: den gesättigten kobaltreichen Mischkrystall, der die Farbe des Kobalts besitzt, und das gelbe goldreiche Eutektikum von nur sehr wenig hellerem Farbenton wie das Gold. Auffallend ist, daß im Eutektikum der kobaltreichen Legierungen der kobaltreichere Mischkrystall, von dem ja nur wenig im Eutektikum vorhanden ist, nicht als Element des Eutektikums zu erkennen ist. Wahrscheinlich hat der zum Eutektikum gehörende gesättigte kobaltreiche Mischkrystall sich an die primär ausgeschiedenen kobaltreichen Mischkrystalle angelagert, mit diesen einheitliche Polyeder bildend, zwischen welchen der goldreiche gesättigte Mischkrystall krystallisierte. Ähnliche Verhältnisse sind auch besonders bei den Aluminium-Siliciumlegierungen beobachtet worden, wo in den siliciumreicheren Legierungen das Si im Eutektikum fehlt, weil es sich offenbar an die primär ausgeschiedenen Siliciumkrystalle angelagert hatte.

Bei einer Legierung mit 1.5% Gold, die in einheitlichen Polygonen krystallisiert war, wurde eine sehr schöne zonare Struktur

¹ In den Punkten wo diese Linie die Kurve des Beginns der Mischkrystallausscheidung und die Kurve das Ende der Krystallisation schneidet, müssen dieselben Knicke aufweisen oder diskontinuierlich verlaufen. Da aber hierüber näheres nicht festgestellt werden konnte, sind diese Knicke nicht im Diagramm angedeutet worden.

beobachtet, indem die äusseren Teile der Polygone beim Ätzen mit Ferrichlorid weniger angegriffen wurden und heller erschienen, demnach wohl goldreicher sind als die inneren Hauptteile derselben. Auch bei der aus nur goldreichen Mischkrystallen bestehenden Legierung mit 95% Gold tritt ein zonarer Bau der Polygone auf und macht sich durch die hellere (weissere) Farbe der äusseren Teile derselben den inneren Teilen gegenüber bemerkbar. — Bei den Legierungen mit 5—20% Au wird der Hauptteil der Schlifffläche von den in Form unregelmässiger Polygone ausgeschiedenen gesättigten kobaltreichen Mischkrystallen eingenommen, und zwischen diesen hat sich das gelbe Eutektikum ausgeschieden, die kleinen Räume zwischen den Polygonen ausfüllend. In den Legierungen mit 30, 50, 65 und 80% Gold hat die Ausscheidung des kobaltreichen Mischkrystalles von wenigen bestimmten, meist an der Oberfläche des Regulus gelegenen Punkten begonnen und sich dann durch den Regulus fortbewegt, so dass farnkrautähnliche Wachstumsformen des kobaltreichen Mischkrystalles entstanden sind, zwischen welchen schliesslich das Eutektikum sich ausschied.

Der Schliff der Legierung mit 10% Co besitzt eine sehr schön ausgebildete, typische „eutektische Struktur“: der kobaltreiche Mischkrystall des Eutektikums bildet feinverästelte, zierlich gebaute, unregelmässig gewundene lamellenartige Gebilde, die in einheitlichen Feldern des goldreichen Mischkrystalles eingebettet liegen. Die goldreichen Mischkrystalle bilden ziemlich grosse Polygone, die annähernd geradlinig aneinander stossen. Die Lamellen und Äste der kobaltreichen Mischkrystalle strahlen von einem gemeinsamen Zentrum im mittleren Teil dieses goldreichen Polygons aus und schiefsen nicht über die Grenzen des Polygons hinaus, sondern endigen meist ganz unmittelbar innerhalb der Grenzlinie. An einigen wenigen Stellen des Schliffes hatten sich kleine, scharf begrenzte, sechsstrahlig gebaute Wachstumsformen des kobaltreichen Mischkrystalles (ähnlich den Schneesternchen) ausgeschieden. Sie erweisen sich durch ihren Bau deutlich als dem hexagonalen Krystallsystem angehörig.

Die Magnetisierbarkeit der Kobalt-Goldlegierungen.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Kobalt-Goldlegierungen dienten die von Dr. LEWKONJA bei der Untersuchung der CoSn-, CoSb- und CoSi-Legierungen im hiesigen Institut benutzten Apparate, die in dieser Zeitschrift schon früher

beschrieben und abgebildet worden sind.¹ Die eine Hälfte des in vertikaler Richtung durchsägten Regulus wurde zur Untersuchung benutzt. Die Stärke des Magnetisierungsstromes betrug 400 Milliampère. Die verschiedenen Reguli wurden bei den Versuchen in möglichst genau derselben horizontalen und vertikalen Lage in das Porzellanschmelzrohr innerhalb der Magnetisierungsspule angebracht, da sonst keine vergleichbaren Resultate erzielt werden können.

Sämtliche Kobalt-Goldlegierungen erwiesen sich bei Zimmertemperatur als magnetisierbar, jedoch schwächer als das Kobalt selbst. Der Ausschlag des Magnetometers in Skalenteilen ist für die verschiedenen Legierungen in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Zahlen der Tabelle sind Mittelwerte aus mehreren Beobachtungsserien:

Tabelle 3.

Gehalt an Gewichtsprozenten Au	Ausschlag des Magnetometers in Skalenteile, Sekunden
0	5.75
5	4.2
10	3.7
20	3.05
30	2.55
50	1.95
65	1.4
80	1.0
90	0.35
95	0.21

In Fig. 3 sind die Ausschläge des Magnetometers als Ordinaten, der Gehalt in Gewichtsprozenten als Abszissen eingetragen. Bei zunehmendem Goldgehalt fällt die Kurve anfangs sehr rasch, um später annähernd linear auf Null bei 100% Au hinabzufallen.

Bei den Kobalt-Goldlegierungen scheint auch der gesättigte goldreiche, also an ferromagnetischem Metall arme Mischkrystall entgegen der Erfahrung bei den bis jetzt untersuchten Systemen mit einer Mischungslücke im krystallisierten Zustande, wenn auch schwach, so doch deutlich magnetisierbar zu sein.

Beim Erhitzen nimmt die Magnetisierbarkeit der Kobalt-Gold-

¹ K. LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 301.

legierungen, ähnlich wie diejenige des reinen Kobalts, stark zu. Erhitzt man nämlich die Legierungen mit 20 und mit 80% Gold, so sieht man, daß der Ausschlag des Magnetometers allmählich zunimmt bis zu etwa 1000° , dem eutektischen Punkt, und bei dieser Temperatur den mehr wie dreifachen Wert desjenigen bei Zimmertemperatur besitzt. Bei höheren Temperaturen als 1000° sind die

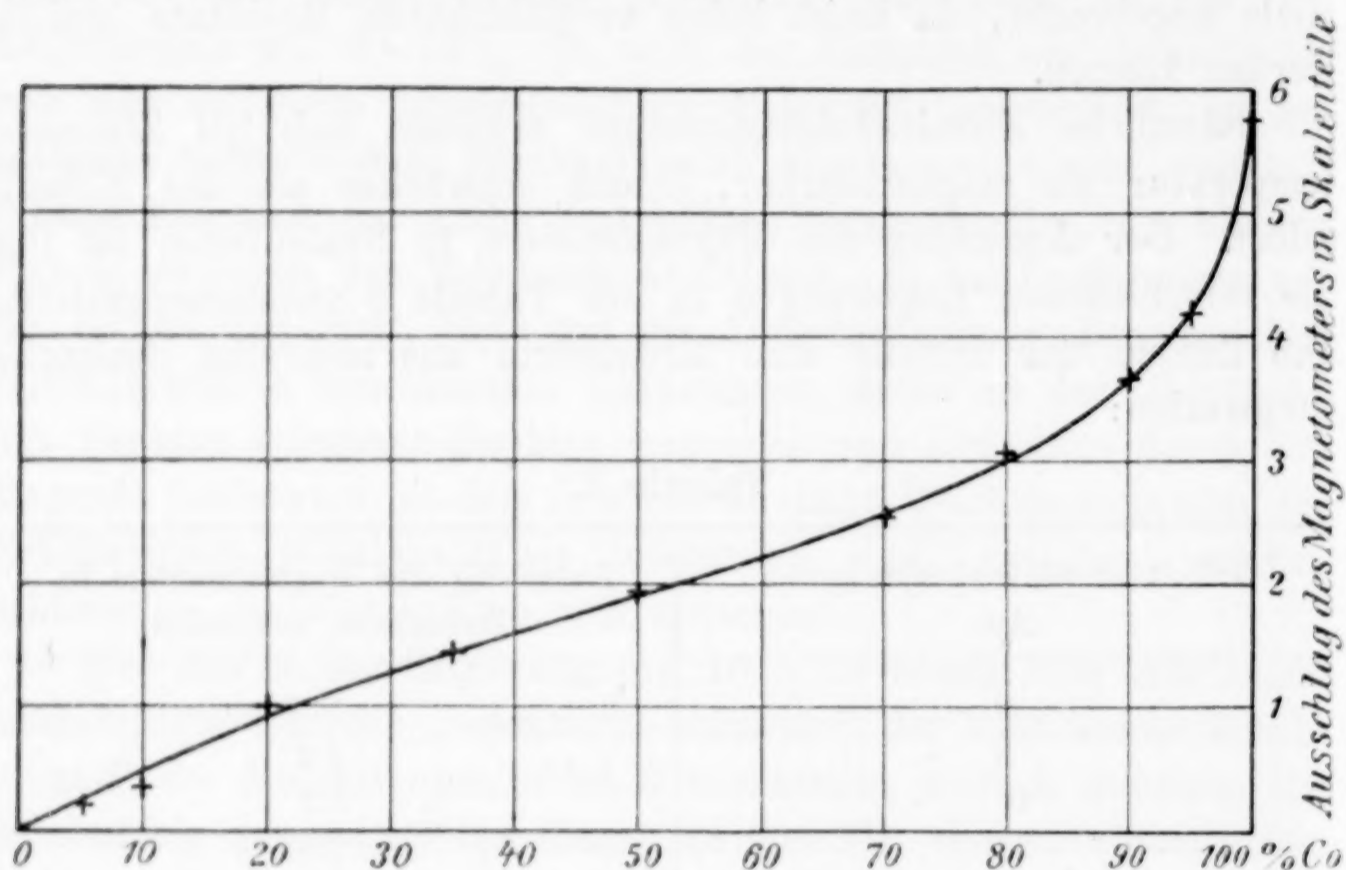


Fig. 3.

Angaben des Magnetometers nicht mehr zuverlässig, da der Regulus anfängt zu schmelzen, und hierbei sowohl seine ursprüngliche Form, wie seine Lage dem Magnetometer gegenüber verändert. Nach dem erstmaligen Erhitzen im magnetischen Felde sind die Reguli stark polarmagnetisch geworden, wie es LEWKONJA auch für die Kobalt-Zinnlegierungen fand.

Die Frage, in welcher Weise Gold auf den Umwandlungspunkt des Kobalts einwirkt, ist nicht leicht zu entscheiden, da der gesättigte Mischkrystall bei ca. 1150° nur etwa 2.5% Gold enthält. Ein erheblicher Einfluß ist jedenfalls nicht bei diesem geringen Goldgehalt zu erwarten, und wegen der hohen Lage des magnetischen Umwandlungspunktes mußte auf eine Feststellung, ob eine geringe Erniedrigung, oder möglicherweise eine Erhöhung desselben stattfindet, verzichtet werden. Am wahrscheinlichsten ist es, daß die magnetische Umwandlungstemperatur des Kobalts durch Gold gar nicht geändert wird, denn bei den bei viel niedrigeren Tempe-

raturen gelegenen Umwandlungspunkten des Eisens¹ und des Nickels,² bei denen eine genaue Untersuchung sich leichter ausführen läßt, hat ein Einfluß von Gold auf die Umwandlungspunkte nicht nachgewiesen werden können.

Schließlich mag noch darauf kurz hingewiesen werden, daß bei Co—Au die magnetische Umwandlungskurve, im Gegensatz zu dem Verhalten bei Ni—Au und Fe—Au, oberhalb der Temperatur der eutektischen Krystallisation liegt, und bei den Legierungen mit mehr wie 80% Gold wahrscheinlich auch oberhalb der Kurve des Beginnes der Krystallisation. Das in mancher Hinsicht betreffend ihrer Magnetisierbarkeit abweichende Verhalten der Gold-Kobaltlegierung von dem der übrigen bis jetzt untersuchten Legierungen der ferromagnetischen Metalle mit einer Mischungslücke im festen Zustande ist hierauf zurückzuführen.

Die kristallographischen Beziehungen der Kobalt-Goldmischkrystalle.

Da die unterkühlten kobaltreichen Mischkrystalle sich durch Impfen mit metallischem Kobalt zur Krystallisation bringen lassen, müssen die β -Kobaltmischkrystalle mit dem β -Kobalt isomorph sein. Für das β -Kobalt darf nun angenommen werden, daß es mit dem γ -Eisen, das nach OSMOND³ regulär krystallisiert, isomorph ist. Die Untersuchung von OSMOND macht es wahrscheinlich, daß auch β - und α -Eisen regulär sind, und man würde unter solchen Umständen erwarten, daß der gesättigte kobaltreiche α -Mischkrystall auch regulär wäre. Wie S. 68 erwähnt, krystallisiert der kobaltreiche α -Mischkrystall des Eutektikums aber in sechsstrahligen, den Schneeflocken analogen Sternen, ist somit hexagonal. Es scheint demnach, daß der kobaltreiche gesättigte Mischkrystall und das β -Kobalt bei ca. 1140° aus dem regulären Zustande in hexagonale α -Formen übergehen. — Die goldreichen Mischkrystalle krystallisieren nach Impfen mit Au und sind somit wohl mit diesem isomorph und regulär.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über das wesentliche Verhalten der Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Gold:

¹ ISAAC und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 281.

² LEWIN, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 238.

³ OSMOND, *Ann. des Mines*, Ser. 9, Mémoires 17 (1900), 110.

Tabelle 4.

Au legiert mit	Mischbarkeit im flüssigen Zustande	Mischbarkeit im festen Zustande	Eutekt. Konzentration	Mischungs- typus nach ROOZEBOOM	Verbin- dungen
Eisen	vollständige	von 0—26 % Fe und 72—100 % Fe	74 % Au	IV	keine
Kobalt	„	von 0—5.5 % Co und 96.5—100 % Co	10 % Au	V	„
Nickel	„	von 0—5 % Ni und 91—100 % Ni	76 % Au	V	„

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1910.

Über das Gleichgewicht bei der Schwefelkohlenstoffbildung.

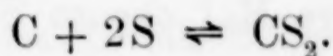
Von

F. KOREF.

Mit 5 Figuren im Text.

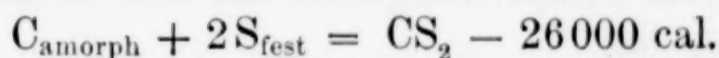
Einleitung.

Es ist seit langem bekannt, daß bei der Bildung und bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs ein Gleichgewicht vorliegt:

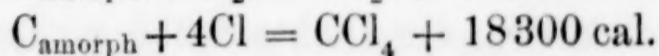
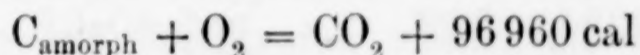


BERTHELOT¹ zeigte in einem anschaulichen Versuch, daß bei der gleichen Temperatur (Rotglut) Schwefelkohlenstoff sich sowohl aus den Elementen bildet — beim Leiten von Schwefeldampf über Kohle, als auch sich zersetzt — beim Leiten von Schwefelkohlenstoffdampf durch eine leere Röhre. Die gleiche Beobachtung machte STEIN.²

Aus der Verbrennungswärme, die von FAVRE und SILBERMANN,³ später von BERTHELOT⁴ und genauer von THOMSEN⁵ gemessen wurde, ergab sich die auffallende Tatsache, daß Schwefelkohlenstoff trotz seiner Eigenschaften eines exothermen Körpers aus seinen Elementen unter Wärmeabsorption entsteht. Es ist nach THOMSEN



Der Schwefelkohlenstoff steht damit zunächst scheinbar im Gegensatz zu den analog zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen:



THOMSEN⁶ fand die richtige Erklärung darin, daß die negative Verbindungswärme des Schwefelkohlenstoffs „als eine Folge der Überführung des Schwefels in den gasförmigen Zustand zu betrachten ist“.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen war es, das interessante Gleichgewicht bei der Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus

¹ *Compt. rend.* **67** (1869), 1251.

² *Journ. prakt. Chem.* **106** (1869), 316.

³ *Ann. Chem. Phys.* **34** (1852), 450.

⁴ *Ann. Chem. Phys.* [5] **23** (1881), 209.

⁵ Th. U. II, 411. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16** (1883), 2616.

⁶ Th. U. II, 378.

fester Kohle und Schwefeldampf bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Es war zu erwarten, daß die Kenntnis dieses Gleichgewichts vollständige Klarheit über die thermochemischen Verhältnisse des Schwefelkohlenstoffs bringen würde.

Versuchsmethode und Vorversuche.

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffgleichgewichts geschah nach der Strömungsmethode.¹ Es wurden Versuche über die Zersetzung und über die Bildung des Schwefelkohlenstoffs ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde einmal Schwefelkohlenstoff mittels eines indifferenten Gases (Stickstoffs) durch eine erhitzte Röhre aus Porzellan geleitet; das andere Mal ebenso Schwefeldampf durch eine mit Kohle beschickte Röhre.

Durch orientierende Messungen wurde festgestellt, daß ziemlich hohe Temperaturen angewendet werden mußten. Für die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs ist unter 800° die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß das Gleichgewicht schwer zu erreichen ist. Auch ist dann der Zersetzungsgrad sehr gering. Die Bildung des Schwefelkohlenstoffs ist eine noch träger verlaufende Reaktion. Infolgedessen wurde von dieser Seite das Gleichgewicht erst bei 1000° erreicht.

Die hohe Versuchstemperatur brachte den Vorteil mit sich, daß bezüglich des Schwefelmoleküls vollkommen definierte Verhältnisse vorlagen. Es ist durch verschiedene Messungen außer Zweifel gesetzt, daß in dem Temperaturgebiet von 800—1700° der Schwefeldampf zweiatomig ist.

Für die Dichte des Schwefeldampfes fanden DEVILLE und TROOST² nach der Methode von DUMAS (Atmosphärendruck)

für 860° 2.23 und 1040° 2.23,

während dem Molekül S₂ die Dichte 2.216 entspricht.

V. und C. MEYER,³ welche nach der Luftverdrängungsmethode arbeiteten, bestimmten die Dichte des Schwefels bei

1560° zu 2.17,

während H. BILTZ und V. MEYER⁴ nach der gleichen Methode bei 1719° 2.198 fanden.

Die Messungen von BINEAU,⁵ die allerdings viel weniger genau sind, bestätigen diese Resultate.

¹ Vgl. NERNST, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 674.

² Ann. Chim. Phys. [3] 58 (1860), 257.

³ Ber. 12 (1879), 1115.

⁴ Zeitschr. phys. Chem. 4 (1889), 266.

⁵ Compt. rend. 49 (1859), 799 und Ann. Chem. Phys. [3] 59 (1860), 456.

Die Übereinstimmung der nach der Luftverdrängungsmethode gewonnenen Zahlen mit den nach der DUMASSchen Methode erhaltenen beweist, daß in diesem Temperaturintervall eine Dissoziation nicht stattfindet.

Die weitere Spaltung von S_2 in die Atome findet erst bei höherer Temperatur, gegen 2000° , statt,² oder möglicherweise bei ganz kleinen Drucken.¹

Die Bildung und Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs verläuft also nach der Gleichung



Wir haben ein heterogenes unvollständiges Gleichgewicht; die Reaktion verläuft ohne Volumänderung.

Die Kohle wirkt als Bodenkörper. Die Gleichgewichtskonstante wird also $K = \frac{[S_2]}{[CS_2]}$, wobei $[S_2]$ und $[CS_2]$ Konzentrationen in Molen bedeuten. Zur Bestimmung von K war es somit erforderlich, die Menge des aus dem Reaktionsgefäß ausgetretenen Schwefels und Schwefelkohlenstoffs zu messen. Beide wurden durch Abkühlung aufgefangen und gravimetrisch bestimmt. — Die Strömungsgeschwindigkeit wurde stark variiert. Die Erreichung des Gleichgewichts wurde daran erkannt, daß mit wechselnder Strömungsgeschwindigkeit $\frac{[S_2]}{[CS_2]}$ konstant blieb.

Es war vorauszusehen, daß für den vorliegenden Fall die Strömungsmethode besonders geeignet war. Wie die Vorversuche ergaben, wächst K mit steigender Temperatur, d. h. die Dissoziation nimmt zu. Bei abnehmender Temperatur wächst die Konzentration des Schwefelkohlenstoffs. Das Temperaturgefälle kann also auf die Zusammensetzung der aus dem Reaktionsgefäß ausströmenden Gase keinen Einfluß ausüben, wenn dieser Teil des Rohres frei von Kohle, eine Bildung von Schwefelkohlenstoff, infolgedessen unmöglich ist. (Diese Erwartung erfüllte sich nur bei den Versuchen über Bildung von Schwefelkohlenstoff, bei Zersetzungsversuchen flog ein Teil der entstehenden Kohle als feiner Staub mit; hierüber s. w. u.)

Was nun die Modifikation des bei der Zersetzung sich aus-

¹ NERNST, *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 626. — V. WARTENBERG, *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 320.

² PREUNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 147.

scheidenden Kohlenstoffs anlangt, so berichtet BERTHELOT,¹ die Kohle habe sich in kleinen Blättchen von metallischem Glanz abgesetzt, welche viel Graphit enthielten. Einen Beweis für das Vorhandensein von Graphit gibt BERTHELOT nicht an. Bei der Untersuchung der in den Vorversuchen an den Wandungen des Porzellanrohres abgeschiedenen Kohle hat sich BERTHELOTS Mitteilung nicht bestätigt, die Anwesenheit von Graphit konnte nicht nachgewiesen werden. — Die Kohle haftete fest am Porzellanscherben, konnte mechanisch nicht entfernt werden; sie verbrannte erst nach längerem Erhitzen im Sauerstoffgebläse.

Herr Dr. v. WARTENBERG besaß die Freundlichkeit, die Untersuchung auf Graphit vorzunehmen. Die Kohle wurde auf chemischen Wege von der Porzellanmasse getrennt. Einige Bruchstücke des Porzellanrohres wurden mit Flußsäure und Schwefelsäure wiederholt abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgeschlämmt, zur Lösung von Eisenoxyd (aus der Porzellanmasse) mit Salzsäure behandelt, wieder geschlämmt und abgeraucht, bis die Kohle allein zurückblieb. Diese wurde dann trocken mit Kaliumchlorat verrieben, mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Nach einer halben Stunde war alles gelöst, die Lösung war klar und farblos. Die Kohle war also restlos zu Kohlensäure oxydiert worden. Bei Anwesenheit von Graphit hätte sich Graphitsäure bilden müssen.

Bei der Schwierigkeit, amorphe Kohle rein zu erhalten,² wurde zur Füllung des Reaktionsgefäßes Achesongraphit benutzt (Amerik. Pat. Nr. 711 281), der von flüchtigen Verunreinigungen vollkommen frei ist.³ Es wurden aber zuerst zahlreiche Versuche über die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs vorgenommen, so daß der Graphit mit einer dünnen Schicht des hierbei freiwerdenden Kohlenstoffs überzogen war, als mit Versuchen von der Gegenseite begonnen wurde. Ein Unterschied zwischen den Gleichgewichtskonstanten bei der Bildung und Zersetzung war nicht wahrzunehmen.

Versuchsanordnung.

Der bei den Versuchen als indifferentes Gas benutzte Stickstoff wurde einer Stickstoffbombe entnommen. Da dieser nicht rein war, vor allem erhebliche Mengen Sauerstoff enthielt, mußte er

¹ *Ann. Chim. Phys.* [4] 19 (1870), 423 und [5] 23 (1881), 209.

² Vgl. JOST, Dissertation 1908, S. 11 ff.

³ Vgl. HABER, *Z. f. Elektrochem.* 9, 379.

sorgfältigst gereinigt werden. Er wurde zu diesem Zwecke zunächst in einen 15 l fassenden aus Glasflaschen zusammengesetzten Gasometer eingefüllt, in welchem einige Stangen gelben Phosphors in einem Korbchen aus Kupferdraht aufgehängt waren. Der Phosphor absorbierte den Sauerstoff fast vollständig. — Der Stickstoff passierte eine mit Kalilauge gefüllte Schlangenaschflasche, dann ein langes Chlorcalciumrohr, ein mit Kupferoxyd gefülltes glühendes Porzellanrohr zur Verbrennung von spurenweise vorhandenem Wasserstoff und im Gasometer gebildetem Phosphorwasserstoff, eine Schlangenaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, strich dann zur Absorption der letzten Reste von Sauerstoff über eine glühende Kupferspirale und schließlich zur vollkommenen Trocknung durch ein 25 cm langes Phosphor-pentoxydrohr.

Das Variieren der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte mittels eines mit Quecksilber abgedichteten Schraubenregulierhahnes aus Eisen.

Der in der beschriebenen Weise gereinigte Stickstoff trat nun in die Gefäße, in denen er sich mit Schwefelkohlenstoff- und Schwefeldampf belud. Diese waren aus Glas hergestellt, ihre Gestalt ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Der Stickstoff perlte durch den Schwefelkohlenstoff im Gefäß A. Zur Vermeidung größerer Temperaturschwankungen befand sich das Schwefelkohlenstoffgefäß in einem

Fig. 1.

größeren Becherglas, das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt war. Der Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs beträgt rund 300 mm Hg bei 20°. 1 l Stickstoff nimmt dann, Sättigung vorausgesetzt, 1.34 g CS₂ mit. Der Stickstoff konnte durch eine Rohrabzweigung auch um das Schwefelkohlenstoffgefäß herumgeleitet werden.

Das Schwefelgefäß *B* bestand aus einem 15 cm langen, 2 cm weiten Glasrohr. Der Stickstoff strich über den geschmolzenen Schwefel. Die Heizung erfolgte durch einen elektrischen Ofen. Dieser bestand aus einer mit Nickeldraht umwickelten Kupferröhre, die in einem mit gebrannter Magnesia gefüllten Asbestkasten saß. Durch vorgelegte Widerstände wurde die Temperatur des Ofens zwischen 260 und 320° variiert, je nachdem die Versuche es erforderten. Die Temperatur wurde an einem Quecksilberthermometer abgelesen. — Auch das Schwefelgefäß war mit einer Rohrabzweigung versehen, die es gestattete, den Stickstoff um das Gefäß herumzuleiten. Durch geeignete Stellung der Hähne *a*, *b*, *c* und *d*, *e* konnte der Stickstoff also entweder nur mit Schwefelkohlenstoff oder nur mit Schwefeldampf oder mit einer Mischung von beiden beladen, schließlich auch unbeladen in das Reaktionsgefäß eintreten. Das Mischungsverhältnis konnte durch Änderung der Temperaturen variiert werden.

Das Reaktionsgefäß bestand aus einer 62 cm langen, in der Mitte ballonartig erweiterten außen glasierten Porzellanröhre, welche in der Königlichen Porzellanmanufaktur hergestellt wurde. Die ballonartige Erweiterung, der eigentliche Reaktionsraum, 15 cm lang, war mit Körnern aus Achesongraphit gefüllt, welche durch Zerstoßen im Mörser und Aussieben auf die Korngröße von 1—2 mm gebracht waren. Da verschiedene Porzellanrohre benutzt wurden, deren Volumen nicht gleich war, wurde jedesmal der Inhalt des Ballons, bevor die Röhre in Gebrauch genommen wurde, durch Auswägen mit Wasser unter Abrechnung der zylindrischen engen Rohrteile *f* und *g* bestimmt. Die Graphitmenge wurde ebenfalls gewogen, so daß das verbleibende Leervolumen des Ballons berechnet werden konnte (spez. Gew. des Graphits 2.25). Das Zuführrohr *f* war zum größten Teil seines Querschnittes durch einen eingelegten Porzellanstab ausgefüllt (in der Figur weggelassen). Infolgedessen war hier die Strömungsgeschwindigkeit besonders groß, ein Zurückdestillieren des Schwefels und Schwefelkohlenstoffs daher auch bei langsamer Strömung nicht möglich.

In dem Abführrohr *g*, das 7 mm weit war, lag eine Porzellan-capillare *h*. Diese war in weiter unten zu beschreibenden Weise

derart in dem Porzellanrohr befestigt und abgedichtet, daß die Gase gezwungen wurden, durch sie hindurch das Reaktionsgefäß zu verlassen. Diese Anordnung, die den Zweck hatte, die Capillare auswechseln und zeitweise durch eine Quarzcapillare ersetzen zu können, erwies sich im Verlauf der Versuche als erforderlich (siehe weiter unten). Die Weite der verschiedenen Capillaren betrug 1—2.5 mm.

Das Reaktionsgefäß saß, durch breite Chamotteringe *ii* getragen, in einem 45 cm langen elektrischen Ofen. Dessen Heizröhre wurde von einer mit Platinband umwickelten Röhre aus Marquardtmasse von der Königlichen Porzellanmanufaktur gebildet. Die Heizröhre war mittels Stützen aus Magnesiaplatten *kk* in einen mit gebrannter Magnesia gefüllten Asbestkasten montiert, welcher zur Verminderung der Wärmeabgabe durch Strahlung in einem Kasten aus blankem Aluminiumblech saß. Der Heizstrom wurde der städtischen Leitung entnommen, die Temperatur wurde durch vorgelegte Widerstände variiert und reguliert. Die Schwankungen betrugen nicht mehr als $\pm 3^\circ$.

Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement *m* (Pt—PtRh), das mit Hilfe des Goldschmelzpunktes geeicht wurde ($1064^\circ = 10.21$ Millivolt). Die Spannung des Thermoelementes wurde auf einem genauen Millivoltmeter abgelesen. Die Temperaturen wurden auf Grund der Angaben von HOLBORN und DAY¹ aus den Spannungen ermittelt. Das Thermoelement lag außerhalb des Reaktionsgefäßes. Die Temperaturdifferenz zwischen außen und innen wurde zu rund 8° gefunden und berücksichtigt.

An das Reaktionsgefäß schloß sich dann eine Glasröhre *n* an, die zu den Auffangegefäßen führte. Dieses Verbindungsstück mußte ebenso wie die Verbindung zwischen dem Schwefelgefäß *B* und dem Porzellanrohr samt den aus dem Ofen herausragenden Enden des Porzellanrohres auf einer Temperatur von $350\text{—}400^\circ$ gehalten werden, um Kondensation des Schwefels zu vermeiden.

Die Verbindung und Dichtung von Glas- und Porzellanrohr machte deshalb erhebliche Schwierigkeiten. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgende, der üblichen Quecksilberdichtung bei Schliffen nachgebildete Anordnung als am einfachsten und zweckmäßigsten (siehe Fig. 2, in größerem Maßstab als in der Hauptfigur). Das Ende des Glasrohres war zu einer 1.5 cm langen Kappe *p* erweitert, deren lichte Weite etwa 1 mm mehr betrug, als

¹ *Drudes Ann.* 2 (1900), 526.

der äußere Durchmesser des Porzellanrohres. Die Kappe wurde über das Porzellanrohr geschoben, der Zwischenraum zwischen beiden sorgfältig mit Asbest vollgestopft. Über die Ansatzstelle war nun ein kleines Eisenrohr *r* geschoben, das der Weite des Porzellanrohres entsprechend an seinen Enden verengt war. Hier wurde das

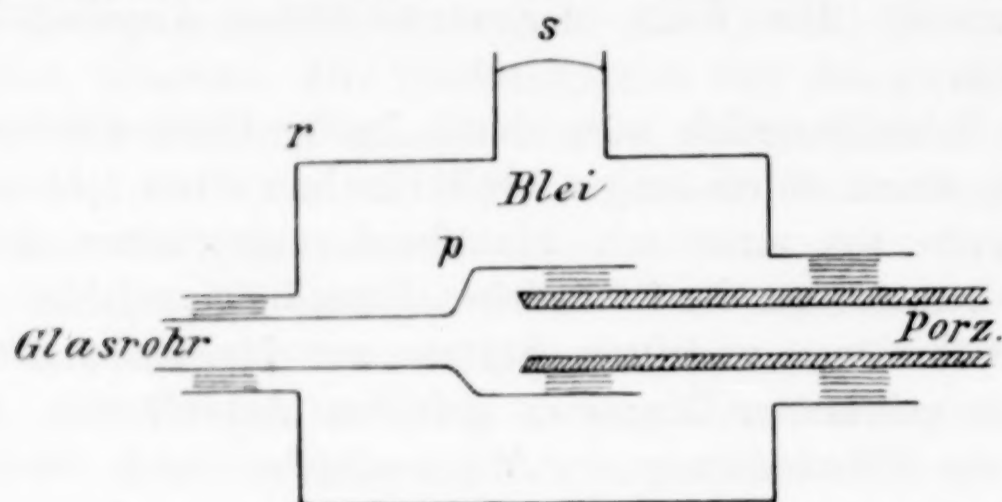


Fig. 2 a.

Eisenrohr ebenfalls durch Stopfen mit Asbest am Glas- und Porzellanrohr befestigt. Der so entstehende Hohlraum wurde durch eine oben am Eisenrohr angebrachte Öffnung *s* gefüllt mit flüssigem Blei.

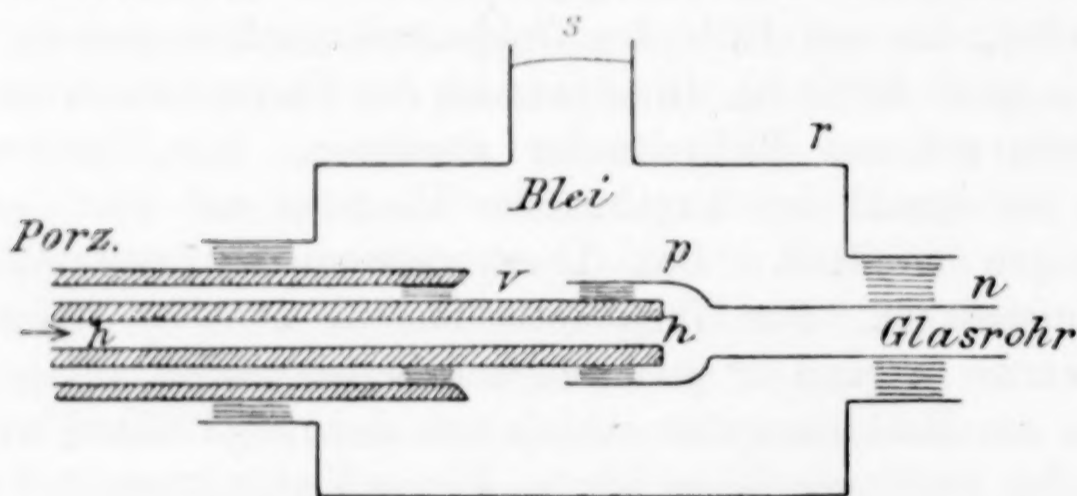


Fig. 2 b.

Durch ein darunter gestelltes Bunsenbrennerflämmchen wurde die ganze Anordnung auf der erforderlichen Temperatur, gegen 400°, gehalten (Schmelzpunkt des Bleis 330°). — In der gleichen Weise wurde auch die aus dem Porzellanrohr herausragende Capillare *h* in dem Porzellanrohr befestigt bei *v* (Fig. 2b). Die hier angebrachte Bleidichtung verschloß gleichzeitig auch den Ansatz des Glasrohres *n* an die Capillare *h*. Man sieht aus der Figur, daß die Gase so gezwungen waren, beim Ausströmen aus dem Reaktionsraum den Weg durch die Capillare zu nehmen.¹

¹ Ein anderes Verfahren, eine gasdichte Verbindung, welche Erhitzen verträgt, zwischen Glas und Porzellan herzustellen, sei hier noch erwähnt, da

Als Auffangegefäß für den ausströmenden Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdampf diente ein U-Rohr *D*, welches durch in einem Dewargefäß befindliche feste Kohlensäure und Alkohol abgekühlt wurde. Oben an dem U-Rohr war eine Kugel *y* angebracht, in der sich der größte Teil des Schwefels kondensierte. Unten hatte das U-Rohr eine Erweiterung *z*, welche bewirkte, daß die Gase sich längere Zeit in dem kalten Raum aufhalten mußten, die Kondensation infolgedessen vollständig wurde. Der Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bei dem Sublimationspunkt der festen Kohlensäure (-78°) ist kleiner als 1 mm, wie sich durch Extrapolation der Dampfdruckkurve von REGNAULT¹ ergibt. Da der Partialdruck des Schwefelkohlenstoffs vor der Kondensation ungefähr 300 mm betrug, so konnte der Versuchsfehler, der durch den Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bei der Kondensationstemperatur sich ergab, vernachlässigt werden. Er betrug etwa $\frac{1}{3}\%$.

Der Stickstoff wurde schliesslich in einer pneumatischen Wanne aufgefangen und volumetrisch gemessen.

War ein Versuch beendet, so wurde der Stickstoffstrom abgestellt, das Auffangegefäß *D* bei *n* mit einem Handgebläse abgescholzen und auch an der anderen Seite bei *o* zugeschmolzen, so daß es gänzlich geschlossen, ohne Verlust an Schwefelkohlenstoff aus der Kühlmasse genommen und auf Zimmertemperatur gebracht werden konnte. Das geschlossene Gefäß wurde dann gewogen (Gefäß + CS₂ + S). Zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mußte das Gefäß zunächst geöffnet werden. Zu diesem Zweck wurde nahe dem zugeschmolzenen Ende das Glas mit einer kleinen Stichflamme erhitzt, bis es an dieser Stelle weich und durch den innen herrschenden Schwefelkohlenstoffüberdruck aufgeblasen wurde. Dann wurde das Glas etwa 1 cm vom Ende mit einem scharfen Glasmesser angeritzt und das Endstück abgesprengt. Die ganze Manipulation wurde über einer 50 cm weiten großen Krystallisierschale, welche

sie für manche Zwecke brauchbar sein dürfte. Das Glasrohr wurde in das Porzellanrohr mit Porzellankitt (Porzellanmehl und Wasserglas) eingekittet, und die Kittung langsam getrocknet. Dann wurde die Kittstelle und die nächsten $1\frac{1}{2}$ cm vom Glas- und Porzellanrohr mittels RÖSSLERSchen Glanzplatin mit einem ganz dünnen fest haftenden Platinüberzug versehen, auf diesen dann auf elektrolytischem Wege eine $\frac{1}{2}$ mm dicke Silberschicht niedergeschlagen. Das Silber saß fest auf Porzellan und Glas und verschloß die Poren des Kittes. Die Verbindungsstelle konnte mit einer kleinen Bunsenflamme heiß gehalten werden.

¹ *Mém. l'Acad. sciences* 26 (1862), 394.

auf schwarzem Glanzpapier stand, ausgeführt, so daß abspringende Glassplitterchen mit einem Pinsel gesammelt und nachher mit zur Wägung gebracht werden konnten. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann mit einer Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt. Darauf wurde wieder gewogen (Gefäß + S). Nun wurde ebenso wie vorher auch das andere geschlossene Ende abgesprengt, zur Kontrolle wieder gewogen, da kleine Verluste bei der geringen Schwefelmenge sich stärker bemerkbar gemacht hätten. Sodann wurde der im Gefäß

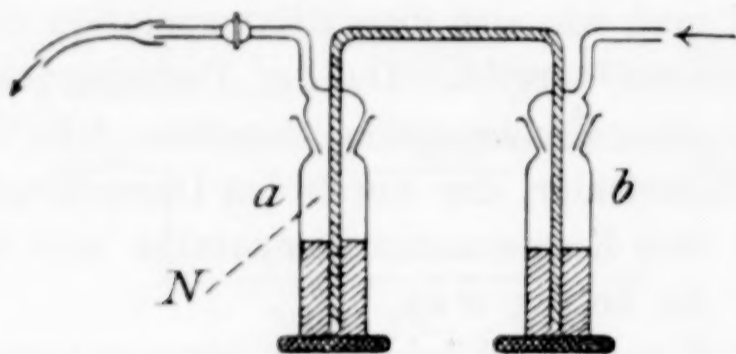


Fig. 3.

sitzende Schwefel unter Durchblasen von Luft und Erhitzen über einem Bunsenbrenner verbrannt, und zum Schluß das leere Gefäß gewogen. Die Differenz der 1. und 2. Wägung ergab das Gewicht des Schwefelkohlenstoffs, die der 3. und 4. das Gewicht des Schwefels. Die Versuchsdauer wurde so eingerichtet, daß die Gesamtmenge von Schwefelkohlenstoff und Schwefel 0.7—1.5 g betrug.

Sollte sich nach dem Abschmelzen des U-Rohres gleich ein weiterer Versuch anschließen, so wurde sofort ein anderes U-Rohr mit dem Handgebläse angesetzt. Hierbei durfte aber nicht in der üblichen Weise in das Gefäß hineingeblasen werden, da sonst Sauerstoff in den Reaktionsraum gekommen wäre, der die Reaktion störend beeinflusst hätte. Dies zu vermeiden, bediente ich mich eines kleinen, aus zwei gegeneinandergesetzten Waschflaschen gebildeten Stickstoffgasometers (Fig. 3), dessen Sperrflüssigkeit konzentrierte Schwefelsäure war. Die mit Stickstoff gefüllte Flasche a wurde mit dem anzusetzenden Gefäß durch einen Gummischlauch verbunden. Durch leichtes Blasen in die andere Flasche b wurde durch die Flüssigkeit hindurch auf das geschlossene Stickstoffvolumen ein Druck ausgeübt, der ausreichte, die Ansatzstelle zu verblasen. — Abschmelzen und Ansetzen dauerte etwa 10 Minuten. — Konnte der nächste Versuch nicht sofort angeschlossen werden, so wurde das Reaktionsgefäß durch einen Stickstoffstrom ausgespült.

Versuchsergebnisse.

Bei den Versuchen über die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs ergab sich die eigenartige Tatsache, daß die Werte für den Zersetzungsgrad allmählich zu fallen begannen, wenn das Reaktionsgefäß eine Zeitlang benutzt war. Das Fallen der Werte begann etwa beim 6. oder 7. Versuch. Es fiel ferner auf, daß die Versuche, vor deren Beginn das Reaktionsgefäß mit einigen Litern Stickstoff ausgespült worden war, höhere Werte gaben als diejenigen, die sich unmittelbar an den vorhergehenden anschlossen. Einige Beispiele mögen dies zeigen. Wir bezeichnen mit x den Dissoziationsgrad, $100 x$ ist dann die Zersetzung in Prozenten. Bei 900° ergab ein Versuch nach vorheriger Ausspülung des Apparates mit 2 l Stickstoff die Zersetzung $100 x = 8.27$, der sich unmittelbar anschließende $100 x = 6.51$ bei annähernd der gleichen Strömungsgeschwindigkeit. Der nächste Versuch nach Ausspülung des Apparates ergab $100 x = 8.26$. Dem Gleichgewicht bei dieser Temperatur, das aus den ersten Versuchen sich ergab, entsprach eine Zersetzung von $100 x = 10.3$. — Bei 820° gab ein Versuch nach vorheriger Ausspülung $100 x = 4.74$, während sich der daran anschließende $100 x = 4.09$ lieferte bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit. Diese Beobachtung wurde bei zahlreichen Versuchen gemacht. Diese hier anzuführen, hat keinen Zweck, da sie für die Bestimmung des Gleichgewichts wertlos sind, wie sich bald ergab.

Es lag also nahe anzunehmen, daß während der Versuche sich ein Katalysator bildete, der auf die ausströmenden Gase, mit denen der frei werdende Kohlenstoff in feinverteilter Form wohl mitflog, einwirkte und ein Gebiet des Temperaturgefälles die bei tieferer Temperatur eintretende Gegenreaktion, die Rückbildung von CS_2 , begünstigte. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der ausströmenden Gase durch Einlegen einer ganz engen (1 mm weiten) Porzellan-capillare hatte keinen merklichen Erfolg. Die Porzellan-capillare wurde nun durch eine Quarzcapillare ersetzt. Nachdem eine größere Menge Schwefelkohlenstoff durch den Apparat geschickt worden war, wurde die Quarzcapillare schnell herausgezogen. Sie war zuerst vollständig klar, dann bildete sich an ihrer Innenwand ein weißer Beschlag, der beim Glühen nicht verschwand, nur in Flußsäure löslich war. Gleichzeitig wurde Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen.

Die Annahme, daß die Kieselsäure des Porzellanrohres vom

Schwefel oder Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines Siliciumsulfids angegriffen wurde, bestätigte sich. Nach FRÉMY,¹ der als erster Siliciumsulfid SiS_2 darstellte, entsteht dieser Körper bei der Einwirkung von CS_2 auf Kieselsäure, eine Reaktion, die durch Anwesenheit von Kohle begünstigt wird. An der feuchten Luft zersetzt sich dieser Körper unter Bildung von SiO_2 und H_2S . (Daher der weisse Beschlag im Porzellanrohr und der H_2S -Geruch.) FRÉMY hat bereits beobachtet (l. c.), daß Glas und Porzellan bei starkem Erhitzen unter Einwirkung von Schwefelkohlenstoff SiS_2 bilden.²

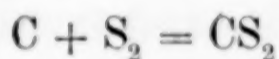
Die allmähliche Bildung von Siliciumsulfid erklärt die beobachteten Anomalien vollkommen.

Vermutlich wirkt das Siliciumsulfid als Schwefelüberträger auf die mitfliegende freigewordene Kohle.

Von den Zersetzungsversuchen wurden daher zur Bestimmung des Gleichgewichtes nur die 5—6 ersten Versuche mit neuem Rohr berücksichtigt.

Bei den Versuchen von der Gegenseite, bei denen Kohle nicht mitfliegen konnte, wurde ein Fallen der Werte nicht beobachtet. Hier konnten also auch die späteren Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtes benutzt werden.

Wir müssen annehmen, daß auch bei diesen Versuchen das anwesende SiS_2 als Katalysator wirkt, hier aber die Hauptreaktion katalysiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also von der Konzentration des anwesenden Siliciumsulfids beeinflusst, ist also von der Vorbehandlung abhängig. Die ursprüngliche Absicht, die Geschwindigkeit der Reaktion



bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, diese Untersuchung auf verschiedene Kohlearten auszudehnen, konnte infolgedessen nicht ausgeführt werden.

Die für die Bestimmung des Gleichgewichtes in Betracht kommenden Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1—4 zusammengestellt. Die gewogenen Mengen CS_2 und S_2 (Kolumne 2a und 3a) wurden in ccm bei T° umgerechnet nach dem Ausdruck

$$g \cdot \frac{22400 T}{M \cdot 273}.$$

¹ *Ann. Chim. Phys.* 38 (1853), 314.

² Vgl. auch BILTZ, *Ber.* 1908, 3345.

Tabelle 1.
823° C.

Nr.	1 Versuchs- dauer (Minuten)	2 CS ₂		3 S ₂		4 N		5 Gesamtmenge der Gase bei t° (ccm bei t°)	6 ≈	7 100 · $\frac{[S_2]}{[CS_2]}$	Zersetzung
		a in g	b ccm bei t°	a in g	b ccm bei t°	a ccm bei 20°	b ccm bei 20°				
1	75	1.8019	2123	0.0400	56	1025	4028	6207	1.32	2.64	}
2	120	1.5464	1822	0.0523	73	935	3675	5570	2.36	4.02	
3	150	0.7822	921	0.0419	59	741	2914	3694	4.45	6.36	
4	150	0.7427	875	0.0419	59	580	2279	3213	5.12	6.70	
5	195	0.8080	952	0.0493	69	689	2709	3730	5.75	7.25	

Extrapoliert auf K = 7.8 (s. Kurve)

Tabelle 2.
906° C.

Nr.	1 Versuchs- dauer (Min.)	2 CS ₂		3 S ₂		4 N		5 Gesamtmenge der Gase bei t° (ccm bei t°)	6 ≈	7 100 K = $\frac{[S_2]}{[CS_2]} \cdot 10^3$	Zer- setzung
		a in g	b ccm bei t°	a in g	b ccm bei t°	a ccm bei 20°	b ccm bei 20°				
1	90	1.1260	1424	0.1094	164	830	3506	5094	1.94	11.5	}
2	195	1.3700	1730	0.1269	191	1100	4650	6571	3.26	11.0	
3	135	0.7541	954	0.0769	115	715	3020	4089	3.62	12.1	
4	180	0.9504	1201	0.0915	137	680	2872	4210	4.70	11.4	

Mittel: 11.5 ± 0.23
(mittlere Abweichung) etwa 2.0 %

Tabelle 3.
1009° C.

Nr.	1 Versuchs- dauer (Min.)	2 CS ₂		3 S ₂		4 N		5 Gesamt- menge ccm bei t°	6 α	7 100 K = [S ₂] [CS ₂].10 ²	Δ	
		in g	ccm bei t°	in g	ccm bei t°	ccm bei 20°	ccm bei t°					
1	180	1.4980	2057	0.2280	371	1240	5072	7500	3.36	18.1	+0.2	} Zersetzung
2	210	0.5378	738	0.0797	130	410	1882	2750	10.69	17.6	-0.3	
3	195	0.3340	448	0.0515	84	605	2777	3309	6.48	18.3	+0.4	
4	150	0.8482	1164	0.1274	207	665	3052	4323	3.82	17.8	-0.1	} Bildung $\left\{ \begin{array}{l} \text{aus nur S}_2 \\ \text{a. Gemisch} \\ \text{v. CS}_2 + \text{S}_2 \end{array} \right.$
5	135	0.5931	814	0.0874	142	390	1790	2746	5.41	17.5	-0.4	
6	120	0.4424	607	0.0669	109	265	1216	1932	6.83	17.9	0	

Zersetzung

Bildung aus nur S₂
a. Gemisch
v. CS₂ + S₂

Mittel: 17.9 ± 0.12
(mittlere Abweichung 0.7%)

Tabelle 4.
1110° C.

1	60	0.4993	739	0.1083	190	470	2349	3278	Bildung		
									2.01	25.9	+0.1
2	60	0.3311	490	0.0729	128	330	1635	2253	2.93	26.2	+0.4
3	105	0.5122	758	0.1093	192	480	2379	3329	3.47	25.4	-0.4
4	105	0.4216	624	0.0916	161	390	1933	2718	4.25	25.8	0

Bildung

Mittel: 25.8 ± 0.19
(mittlere Abweichung 0.7%)

Hierin bedeutet g die gewogene Menge in Gramm, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht, also 76.12 für den Schwefelkohlenstoff, 64.12 für den Schwefel. Das bei Zimmertemperatur gemessene Stickstoffvolumen wurde ebenfalls in ccm bei T^0 umgerechnet. Die so gefundenen Größen sind in Kolumne 2b, 3b und 4b zusammengestellt. Durch die Addition von 2b, 3b und 4b er-

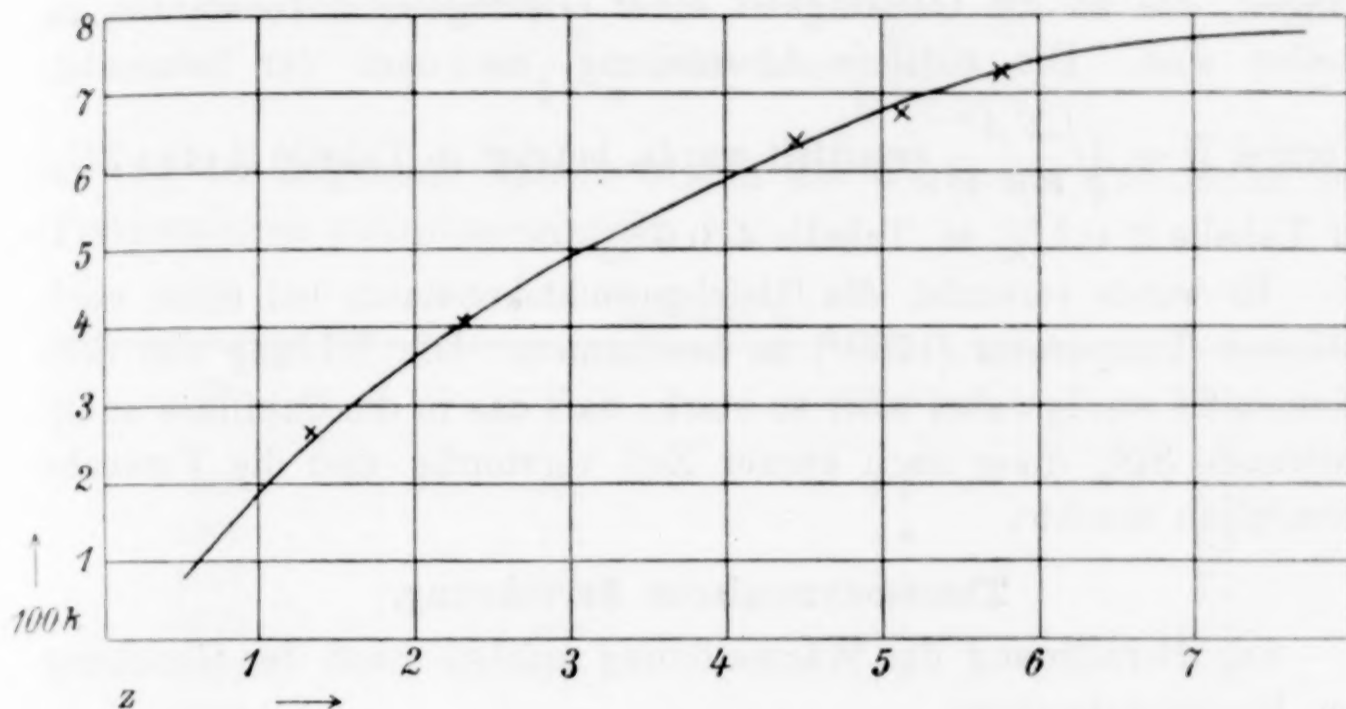


Fig. 4.

gab sich das für die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wichtige Gesamtvolumen der durchgeschickten Gase, gemessen in ccm bei T^0 (Kolumne 5).

In Kolumne 6 ist

$$z = \frac{\text{Versuchsdauer} \times \text{Reaktionsraum}}{\text{Durchgeschickte Gasmenge}},$$

z ist also der reziproke Wert der Strömungsgeschwindigkeit und bedeutet die Zeit (in Minuten), die 1 ccm Gas sich im Reaktionsraum aufhält. In Kolumne 7 bedeutet $k = \frac{[S_2]}{[CS_2]}$ die Gleichgewichtskonstante. Δ ist die Abweichung vom Mittel.

Bei 823° (Tabelle 1) wurde das Gleichgewicht nicht erreicht, kann aber extrapoliert werden. k ergibt sich zu 7.8.

Bei 823° wie bei 906° (Tabelle 2) liegen nur Versuche über Zersetzung von CS_2 vor.

Versuche von beiden Seiten wurden bei 1009° ausgeführt (Tabelle 3). Nr. 1 und 2 sind Zersetzungsversuche, die übrigen sind

Versuche über Bildung von CS_2 , und zwar wurde in Versuch 3 Schwefeldampf über die Kohle geleitet, in Versuch 4—6 ein Gemisch von Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdampf, in welchem der Schwefel in bezug auf das Gleichgewicht im Überschufs war.

Bei 1110° (Tabelle 4) wurden nur Versuche über Bildung ausgeführt.

Die Übereinstimmung der Konstanten genügt den Anforderungen, die an die Genauigkeit einer Gleichgewichtskonstanten zu stellen sind. Die mittlere Abweichung, die nach der bekannten

Formel $\mathfrak{F} = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$ ermittelt wurde, beträgt in Tabelle 2 etwa 2% , in Tabelle 3 0.7% in Tabelle 4 0.6% .

Es wurde versucht, die Gleichgewichtskonstante bei einer noch höheren Temperatur (1200°) zu bestimmen. Die Bildung von Siliciumsulfid wurde dabei aber so stark, dafs das in die Capillare sublimierende SiS_2 diese nach kurzer Zeit verstopfte und die Versuche unmöglich machte.

Thermodynamische Berechnung.

Die Berechnung der Wärmetönung erfolgte nach der Gleichung der Reaktionsisochore

$$Q = \frac{4.571 \cdot T_1 \cdot T_2 (\lg k_2 - \lg k_1)}{T_2 - T_1}.$$

Nach Tabelle 5 beträgt Q im Mittel 12500 cal.

Tabelle 5.

t°	T abs.	$K \cdot 10^3$	$\lg k_2 - \lg k_1$	Q
823	1096	7.8		
< 906	1179	11.5	0.1686	12000
< 1009	1282	17.9	0.1922	12900
< 1110	1383	25.8	0.1587	12700

Mittel: 12500 cal

Die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus fester Kohle und Schwefeldampf ist in der Tat positiv, wie dies THOMSEN vorausgesagt hat (vgl. die Einleitung). Wir können den Schwefelkohlenstoff als einen exothermen Körper betrachten. Die von THOMSEN aus der Verbrennungswärme ermittelte negative Bildungswärme erklärt sich aus der hohen Verdampfungswärme des Schwefels.

Vermittels der Wärmetönung $Q = 12500$ können wir die Gleichgewichtskonstanten und den Zersetzungsgrad für ein größeres Temperaturgebiet berechnen. Die so gefundenen Werte haben angenäherte Richtigkeit unter der Voraussetzung, daß Q sich mit der Temperatur wenig ändert. Dies ist tatsächlich der Fall, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Bezeichnen wir mit x den Dissoziationsgrad, so besteht zwischen k und x die Beziehung

$$k = \frac{x}{1-x} \text{ oder } x = \frac{k}{1+k}.$$

In der folgenden Tabelle 6 sind die Werte für eine Reihe von Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 6.

T	t	$100 k$	$100 x$
900 ¹	627	2.2	2.15
1000 ¹	727	4.4	4.2
1096 ¹	823	7.8	7.2
1179	906	11.5	10.3
1282	1009	17.9	15.2
1383	1110	25.8	20.5
1500	1227	36.6	26.8
1600	1327	47.5	32.2
1700	1427	59.9	37.5
1800	1527	73.6	42.4

Es liegt nun nahe, zu versuchen, durch Vergleich der gefundenen Bildungswärme von Schwefelkohlenstoff, bezogen auf gasförmigen Schwefel, mit den Angaben über die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel die Verdampfungswärme des Schwefels zu berechnen.

Benutzen wir THOMSENS Angaben, so ist

$$1) C_{\text{amorph}} + S_{2\text{gasf.}} = CS_{2\text{gasf.}} + 12500 \text{ cal.}$$

$$2) C_{\text{amorph}} + 2S_{\text{fest}} = CS_{2\text{gasf.}} - 26000 \text{ cal.}^2$$

Die Subtraktion 2. — 1. ergibt

$$3) 2S_{\text{fest}} = S_{2\text{gasf.}} - 38500 \text{ cal.}$$

¹ Die in NERNST, Experimental and theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry, New York 1907, S. 100, angegebenen Werte¹ für $100 x$ sind zu klein. Sie sind meinen Vorversuchen entnommen, das Gleichgewicht war noch nicht erreicht, wie sich später herausstellte.

² THOMSEN, Th. U. II, S. 411.

Nach BERTHELOT aber beträgt die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus amorphem Kohlenstoff und festem Schwefel -22100 cal.¹ Bei Benutzung dieses Wertes ergibt sich

$$4) 2S_{\text{fest}} = S_{2\text{ gasf.}} - 34600 \text{ cal.}$$

Da 1) bei hoher Temperatur (ca. 1000°), 2. bei Zimmertemperatur gilt, so addiert sich auf der rechten Seite der Energiegleichung 3) und 4) noch

$$1000 (C_C + C_{S_2} - C_{CS_2}),$$

wo C_C , C_{S_2} , C_{CS_2} die betreffenden mittleren Molekularwärmen für konstanten Druck bedeuten.

Nun ist $C_C = 3.77$ (DEWAR),² C_{S_2} läßt sich (in Analogie mit O_2) zu etwa 8 schätzen, C_{CS_2} ist nach REGNAULT² $= 11.95$ zwischen 70° und 194° . Bei höherer Temperatur wird es etwas wachsen. Aus diesen Molekularwärmen geht hervor, daß der Ausdruck $(C_C + C_{S_2} - C_{CS_2})$ von Null nicht sehr verschieden ist. Er wurde deshalb vernachlässigt.

Für den Übergang von festem Schwefel in gasförmige $S_2 =$ Moleküle bei Zimmertemperatur und konstantem Druck finden wir also die beiden Zahlen -38500 cal (THOMSEN) und -34600 cal (BERTHELOT) [-37900 und -34000 cal für konstantes Volumen], während PREUNER³ neuerdings für die gleiche Reaktion aus den Dissoziationsisothermen des Schwefels die Wärmetönung -29400 cal und auf anderem Wege, aus der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs -31100 cal berechnet (beide Zahlen beziehen sich auf konstanten Druck).

Die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel ist von THOMSEN und BERTHELOT aus den Verbrennungswärmen ermittelt worden, ist also als kleine Differenz großer Zahlen mit großer Ungenauigkeit behaftet. Berücksichtigt man nur die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert der Einzelversuche über die Verbrennungswärme, so ergeben sich folgende Genauigkeitsgrenzen:

$$(C_{\text{amorph}}, 2S_{\text{fest}}) - 26000 \pm 1000 \text{ cal nach THOMSEN,}^4 \\ - 22100 \pm 4300 \text{ cal nach BERTHELOT.}^5$$

¹ BERTHELOT, *Thermochimie*.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFER.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 167.

⁴ l. c. S. 375.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 209; [6] 22, 183; [6] 28, 138.

Außerdem gehen die Zahlen für die Bildungswärme von CO_2 , SO_2 und SO_3 ¹ mit ihren Ungenauigkeiten in die Rechnung ein.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die schwankenden Angaben über die Bildungswärmen von CO_2 , SO_2 und SO_3 :

	THOMSEN:	BERTHELOT:
(C, O_2)	96 960 cal	97 300 cal
(S, O_2)	71 080 „	69 300 „
(S, O_3)	91 440 „	91 900 „

Hierdurch wird die Sicherheit obiger Zahlen noch weiter beeinträchtigt.

Die Angaben über die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel sind also nicht zuverlässig genug, um darauf eine genaue Berechnung der Verdampfungswärme des Schwefels zu stützen.

Der von PREUNER auf zwei verschiedenen Wegen gefundene Wert hat grössere Wahrscheinlichkeit.

Das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht und das Nernstsche Wärmetheorem.

Die NERNSTsche Näherungsformel, angewandt auf das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht, gewinnt folgende Gestalt:

$$\lg k = - \frac{12\,500}{4.57\,T} + \sum \nu C.$$

In der Tat schließt sich den Beobachtungen sehr gut eine Gleichung von dieser Form an:

$$\lg k = - \frac{2740}{T} + 1.38,$$

wie folgende kleine Tabelle zeigt.

Tabelle 7.

$\lg k$	T beob.	T ber.
0.89 — 2	1096	1100
0.06 — 1	1179	1180
0.25 — 1	1282	1286
0.41 — 1	1383	1390

¹ Bei BERTHELOT wurde der Schwefelkohlenstoff zu SO_3 , bei THOMSEN zu SO_2 verbrannt.

Da, wie oben gezeigt, der Einfluss der spezifischen Wärmen unerheblich zu sein scheint, so bedeutet die Konstante 1.38 die Differenz der chemischen Konstanten von S_2 und CS_2 .

Zur Ermittlung bzw. Revision des Wertes für die chemische Konstante des Schwefelkohlenstoffs wird zurzeit im hiesigen Physikalisch-chemischen Institut die Dampfdruckkurve des Schwefelkohlenstoffs genau bestimmt. Es hat sich bereits herausgestellt, dass der bisher angegebene Wert 3.1 zu hoch ist. Die chemische Konstante des Schwefels dürfte um einige Zehntel größer als 3 sein.

Der hohe Wert hat nichts Auffälliges bei der starken Tendenz des S_2 -Moleküls sich zu assoziieren.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Das Gleichgewicht der Reaktion



wurde in dem Temperaturintervall 800—1100° gemessen.

2. Aus dem gemessenen Gleichgewicht ergab sich die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs, bezogen auf gasförmigen Schwefel zu 12 500 cal.

3. Aus dem Vergleich dieser Zahl mit den Angaben BERTHELOTS und THOMSENS über die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs aus festem Schwefel die Verdampfungs- (inkl. Dissoziations-) Wärme des Schwefels zu berechnen, ist nur annäherungsweise möglich, da diese Angaben voneinander abweichen und nicht zuverlässig genug sind.

4. Im Sinne des NERNSTSchen Wärmetheorems ergibt sich aus dem Schwefelkohlenstoffgleichgewicht für die Differenz der chemischen Konstanten des S_2 - und CS_2 -Moleküls der Wert 1.38.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. W. NERNST für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes und wohlwollendes Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. BODENSTEIN fühle ich mich für die lebenswürdige Unterstützung während seiner Tätigkeit am Berliner Institut zu großem Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1910.

Über gegenseitige Löslichkeitserhöhung.

Von

W. HERZ.

Mit 1 Figur im Text.

Ein Beispiel einer gegenseitigen Löslichkeitserhöhung liegt in dem System Borsäure—Oxalsäure—Wasser vor, indem die Löslichkeit der Borsäure durch Oxalsäurezusatz und die der Oxalsäure durch Borsäurezusatz anwächst.

Die Bestimmung von Borsäure und Oxalsäure nebeneinander macht keine analytischen Schwierigkeiten. In einer Lösungsprobe wird nach Zusatz von Schwefelsäure der Gehalt an Oxalsäure titrimetrisch durch Permanganatlösung gemessen. In einer zweiten Probe wird die Gesamtacidität durch Titration mit Lauge festgestellt, nachdem durch Zugabe von Mannit die Borsäure in starke (titrierbare) Mannitborsäure übergeführt ist. Die Borsäure ergibt sich als Differenz beider Bestimmungen. Die Richtigkeit dieser Arbeitsart wurde durch Kontrollversuche erwiesen.

Die Löslichkeitsversuche wurden in der Weise angestellt, daß die zu lösende Säure im Überschuß mit dem Lösungsmittel bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt wurde. Von den geklärten Lösungen wurden die zur Analyse nötigen Mengen abpipettiert.

Tabelle 1 stellt die Löslichkeit von Borsäure in Oxalsäurelösungen dar. Unter *O* stehen die in 10 ccm Lösung befindlichen Millimole $C_2O_4H_2$ und unter *B* die der Sättigung entsprechenden Millimole H_3BO_3 im gleichen Volumen.

Tabelle 1.

<i>O</i>	<i>B</i>
—	9.01
2.97	9.95
5.95	10.8
13.77	11.98

Tabelle 2 enthält die Löslichkeit von Oxalsäure in Borsäurelösungen. Unter *B₁* stehen die in 10 ccm befindlichen Millimole

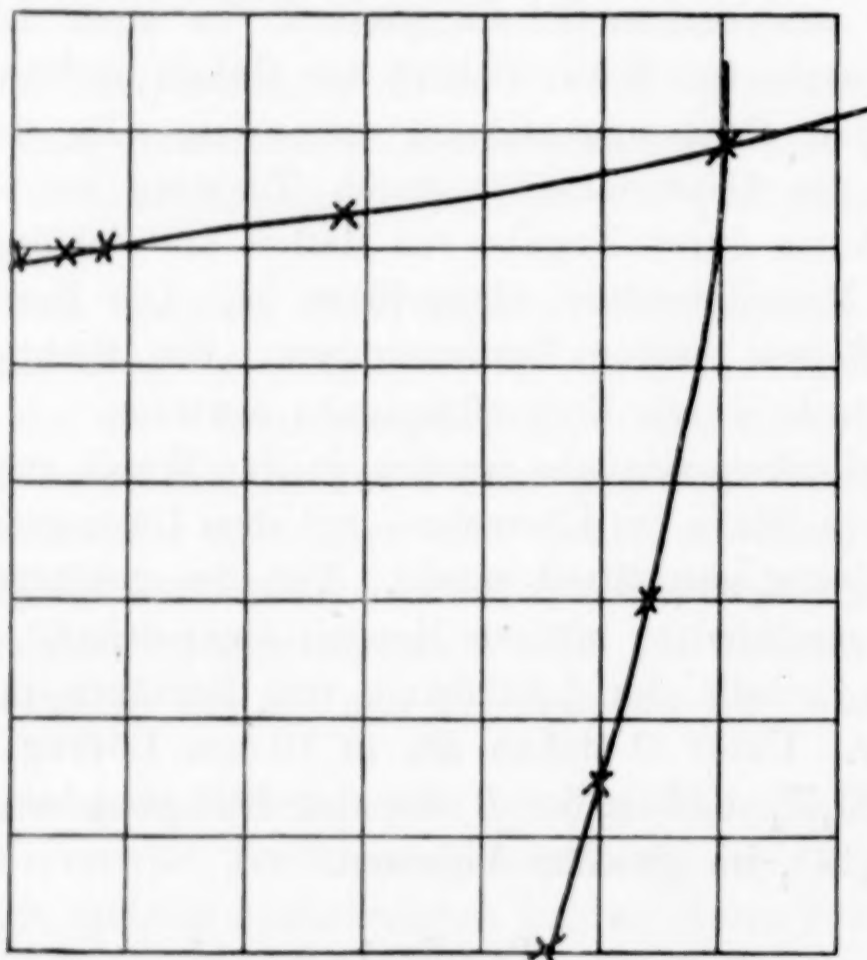
H_3BO_3 und unter O_1 die der Sättigung entsprechenden Millimole $C_2O_4H_2$ im gleichen Volumen.

Tabelle 2.

B_1	O_1
—	11.81
0.88	11.97
1.56	12.05
5.57	12.52
11.98	13.77

Der letzte Versuch in beiden Tabellen entspricht gleichzeitiger Sättigung an Borsäure und Oxalsäure.

Der Verlauf der gegenseitigen Löslichkeitsvermehrung tritt deutlich in der folgenden Kurve hervor, bei der auf der Abszissenachse die wachsenden Borsäuremolezahlen und auf der Ordinatenachse die Mole Oxalsäure eingetragen sind.



Nach dem bekannten Verhalten der Borsäure sind diese Löslichkeiten im Sinne der Bildung einer komplexen Boroxalsäure zu deuten.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1910.

Die Cyanide des Molybdäns.

Berichtigung.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Herr Prof. A. MIOLATI weist mich in liebenswürdigster Weise darauf hin, daß die Abhandlung von mir, A. GARFUNKEL und F. KOHN¹ einen Fehler in der Interpretation der gefundenen Ergebnisse enthält. Da ich diesen Einwurf als berechtigt anerkennen muß, beeile ich mich hierdurch den Irrtum zu beseitigen.

Wir hatten durch zahlreiche Versuche, bei denen wir auch die Anwendbarkeit der benutzten Permanganatmethode für den vorliegenden Fall geprüft hatten, gefunden, daß die Verbindung $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ nach den oxydimetrischen Bestimmungen entgegen ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung fünfwertiges Molybdän enthielt. Nachdem wir alle anderen in Betracht zu ziehenden Formeln, die diese Tatsache zum Ausdruck bringen konnten, ausgeschlossen hatten, blieb unseres Erachtens nur die Möglichkeit übrig, um die vorhandenen Valenzen zu befriedigen, daß man eine Verdoppelung der Formel und eine Bindung der beiden Molybdänatome untereinander

annahm: $K_8 \left[\begin{array}{c} Mo(CN)_8 \\ | \\ Mo(CN)_8 \end{array} \right] 4H_2O$.

Prof. MIOLATI macht mich nun mit Recht darauf aufmerksam, daß der in dieser Formel enthaltene Neutralteil $Mo_2^V(CN)_8$ zum Übergang in Molybdänsäure, wie er bei der Titration mit Permanganat eintritt, genau ebensoviel Sauerstoff braucht wie $2Mo^{IV}(CN)_4$, da $Mo_2^V(OH)_8$ erst in $Mo_2^{VI}(OH)_{10}$ oder in $2Mo^V(OH)_5$ und dann erst in $2Mo^{VI}(OH)_6$ übergehen könne. Jedes Atom Molybdän würde also 1 Atom Sauerstoff und die entsprechende Menge Permanganat verbrauchen, während unsere Versuche ergeben haben, daß stets nur 1 Äquivalent Sauerstoff reduziert wird. Unsere experimentellen Ergebnisse sprechen also, wie Prof. MIOLATI meint, direkt gegen diese Formulierung und da ich seinen Ausführungen zu-

¹ Z. anorg. Chem. 65 (1909), 166.

stimmen muß, so ist diese Hypothese, die wir von vornherein mit größtem Vorbehalt aufgestellt hatten, hinfällig.

Prof. R. WEINLAND erwägt in einer Zuschrift, für die ich ihm herzlich danke, die Möglichkeit einer Formulierung für diese Verbindungen, die ich früher in Betracht gezogen habe¹: $R_4Mo^V(OH)(CN)_8$ aq. Ich hatte diese Formel verworfen, da sehr zahlreiche Konstitutionswasserbestimmungen des Kaliumsalzes $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ ergeben hatten, daß bei 110° das Salz alles Wasser abgibt ohne die geringste Zersetzung oder Veränderung zu zeigen, was sich analytisch scharf nachweisen liefs. Ferner hatte ich ein sehr schön kristallisierendes wasserfreies Thalliumsalz $Tl_4Mo(CN)_8$ erhalten; doch will ich diesen letzteren Befund nicht als beweisend ansehen, da die Thalliumbestimmungen immerhin mit Fehlern behaftet sein können und die analytischen Werte für die übrigen Bestandteile eine Unterscheidung zwischen der obigen Formel und $Tl_4(OH)Mo(CN)_8$ kaum gestatten.

Nach diesen Ausführungen muß ich nunmehr die Frage nach einer brauchbaren Formulierung der gelben Molybdäncyanide $R_4Mo^V(CN)_8$ noch als ungelöst bezeichnen. Ich selbst beschäftige mich noch weiter mit der Untersuchung dieser Verbindungen; werde mich aber sehr freuen, wenn auch andere Kollegen zur Lösung dieser Frage beitragen wollen. Ich bin gern bereit Ausgangsmaterial — das gelbe Cyanid $K_4Mo^V(CN)_8 \cdot 2H_2O$ oder das rote Cyanid $K_4Mo(OH_4)(CN)_4 \cdot 6H_2O$ — darzustellen und zu Versuchen zu überlassen.

Den Herren WEINLAND und MIOLATI bin ich für ihr Interesse und ihre Zuschriften sehr dankbar.

¹ *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 99.

Berlin, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1910.

Revision des Atomgewichtes von Phosphor.

1. Mitteilung: Die Analyse von Silberphosphat.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und GRINNELL JONES.¹

Der Phosphor ist eines der am besten bekannten und wichtigsten Elemente; diesen Tatsachen entspricht aber durchaus nicht unsere Kenntnis von seinem Atomgewicht. Die früheren Bestimmungen dieser Konstanten von DULONG,² PELOUZE,³ BERZELIUS⁴ und JACQUELAIN⁵ zeigen große Unterschiede und haben keine besondere Bedeutung. Die Arbeiten von SCHRÖTTER, DUMAS, VAN DER PLAATS und BERTHELOT andererseits führten alle zu Werten in der Nähe von 31.0 und diese Zahl ist auch von der internationalen Kommission für Atomgewichte gewählt worden. Obwohl diese Untersuchungen bereits von CLARKE,⁶ BRAUNER⁷ und anderen besprochen worden sind, mögen doch noch einige wichtigere Fehlerquellen hier Erwähnung finden.

SCHRÖTTER,⁸ der Entdecker des roten Phosphors, verwandelte gewogene Mengen dieses Stoffes in Phosphorpentoxyd durch Verbrennung in einem Sauerstoffstrom. Als Mittel von zehn Bestimmungen, die von 30.94—31.06 variierten, erhielt er 31.03 für das Atomgewicht des Phosphors. Der benutzte Sauerstoff muß, wie BRAUNER gezeigt hat, etwas feucht gewesen sein, denn obwohl er durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, mußte er schließlich doch noch ein Rohr mit Calciumchlorid passieren! Das bei der Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd wird diese geringe Feuchtmenge enthalten haben, wodurch das Atomgewicht des Phosphors zu niedrig erscheint. SCHRÖTTER läßt die Möglichkeit offen,

¹ Aus den Proc. Am. Acad. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Ann. Chim. Phys.* 2 (1816), 149.

³ *Compt. rend.* 20 (1845), 1053.

⁴ Lehrbuch, 5. Aufl., 3 (1845), 1188.

⁵ *Compt. rend.* 33 (1851), 693.

⁶ A Recalculation of the Atomic Weights, Smith. Misc. Coll., 1897.

⁷ ABEGG, Handb. der anorg. Chem., 1907, Bd. III, 3, S. 366.

⁸ *Ann. Chim. Phys.* [3] 38 (1853), 131.

daß die Verbrennung unvollständig war, und da hierdurch das Atomgewicht des Phosphors erhöht würde, so schließt er, daß der wahre Wert 31.00 ist.

DUMAS¹ titrierte das Phosphortrichlorid nach Zersetzung mit Wasser gegen Silber. Da die benutzte Probe nicht bei konstanter Temperatur siedete, sondern zwischen 76 und 78 destillierte, so muß sie unrein gewesen sein. Wenn sie, wie CLARKE vermutete, Oxychlorid enthielt, so würde das Atomgewicht des Phosphors zu hoch gefunden sein. DUMAS übersah auch die Löslichkeit des Chlorsilbers und benutzte deswegen bei diesen Titrationen einen falschen Endpunkt. Überdies sind keine Vorsichtsmaßregeln erwähnt, durch die Zutritt von Wasser zu dem Material vor der Wägung sowie Reduktion des Silbersalzes durch die bei der Zersetzung des Trichlorids mit Wasser entstehende phosphorige Säure verhindert wurden. Berechnet man die Werte auf Silber 107.88, so liefern seine fünf Analysen Zahlen, die zwischen 30.99 und 31.08 liegen. Das Mittel ist 31.03.

VAN DER PLAATS² machte je zwei Bestimmungen nach drei verschiedenen Verfahren. Er erhielt die Werte 30.90 und 30.97 durch Fällung von Silber aus Silbersulfatlösung durch Phosphor. Seine Werte aus der Analyse des Silberphosphats waren 31.08 und 30.95. Er gibt keine Einzelheiten über die Darstellung und Analyse dieses Stoffes, sondern sagt nur: „Es ist schwierig, über die Reinheit des Salzes Sicherheit zu erhalten.“ Schließlich erhielt er durch Verbrennung von gelbem Phosphor in Sauerstoff die Werte 30.99 und 30.96. Die sehr mangelhaften Beschreibungen dieser Versuche lassen eine Kritik unmöglich erscheinen.

Unter Benutzung von LEDUCs Daten für die Dichten und die Kompressibilitäten von Phosphorwasserstoff und Sauerstoff hat DANIEL BERTHELOT³ nach der Methode der Grenzdichten das Molekulargewicht von Phosphorwasserstoff zu 34.00 berechnet und daraus das Atomgewicht des Phosphors zu 30.98.

Ganz neuerdings hat GAZARIAN⁴ einen beträchtlich niedrigeren Wert für das Molekulargewicht von Phosphin erhalten, nämlich 33.93. Diese Zahl wurde berechnet aus dem experimentell bestimmten Gewicht des Normalliters nach den vier Methoden der

¹ *Ann. Chem. Pharm.* **113** (1860), 28.

² *Compt. rend.* **100** (1885), 52.

³ *Compt. rend.* **126** (1898), 1415.

⁴ *Journ. Chim. Phys.* **7** (1909), 337.

Molekularvolumina (LEDUC), Grenzdichten (BERTHELOT), kritischen Konstanten (GUY) und der indirekten Grenzdichten (BERTHELOT). Die verschiedenen Methoden geben im wesentlichen identische Resultate, ausgenommen die direkte Methode der Grenzdichten. Durch die letztere wird ein Wert erhalten, der 0.06 Einheiten höher ist, aber GAZARIAN verwirft dies Resultat wegen der mangelhaften Kenntnis der Kompressibilität von Phosphin. Es wäre sehr wünschenswert, zuverlässigere Daten über die Kompressibilität dieses Gases zu erhalten, da die Methode der Grenzdichten das sicherste Verfahren zur Anbringung der Dichtekorrektionen ist, die notwendig werden durch die Abweichungen von den Gesetzen vollkommener Gase.

Die anderen Methoden sind mit willkürlichen Annahmen und empirischen Konstanten belastet, und überdies hat BAUME¹ gezeigt, daß sowohl die Methode der Molekularvolumina wie auch die der kritischen Konstanten nur für solche Gase zuverlässige Resultate liefert, bei denen das Verhältnis $T_c/4 P_c$ nahezu 1 ist, während für Phosphin dies Verhältnis 1.26 wird.

Nimmt man das Molekulargewicht des Phosphins zu 33.93 an, so wird das Atomgewicht des Phosphors 30.91. Angesichts dieses niedrigen Resultates ist es zu bedauern, daß GAZARIAN das Phosphin nur nach einer Methode bereitet hat und daß er die Reinheit des Gases nicht bestimmte, z. B. durch Absorption. GAZARIAN benutzte das Verfahren von MATIGNON und TRANNOY,² das darin besteht, daß man Calciumphosphat und Aluminium zusammen erhitzt, bis sie reagieren und dann das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung in einem Gaserzeuger mit Wasser behandelt. MATIGNON und TRANNOY zeigen, daß das so hergestellte Gas ungefähr 3% Wasserstoff erhält, der wahrscheinlich aus Calcium stammt, das dem Calciumphosphid beigemischt ist. In diesem Falle würde auch etwas Calciumnitrid gebildet werden, da das Phosphid in Luft hergestellt war, und hierdurch müßte Ammoniak als Verunreinigung des Phosphins auftreten.

Obwohl das Gas durch fraktionierte Destillation gereinigt war, ist doch nach GAZARIANs Angaben Wasserstoff nur schwierig zu entfernen und eine Menge von nur 0.4% würde hinreichen, um das Atomgewicht des Phosphors um 0.1 Einheit zu erniedrigen. Ammoniak würde noch viel schwieriger zu entfernen sein, da sein

¹ *Journ. Chim. Phys.* 6 (1908), 76 u. 86.

² *Compt. rend.* 148 (1909), 167.

Siedepunkt nur 50° höher ist als der des Phosphins. Der Einfluß eines gegebenen Prozentgehaltes der Verunreinigung ist beim Ammoniak viel geringer als beim Wasserstoff, liegt aber in derselben Richtung.

Aus dieser kurzen Übersicht ergibt sich, daß die Unsicherheit im Atomgewicht des Phosphors 0.1 Einheiten beträgt, und daß, wie BRAUNER am Schluß seiner Betrachtungen über diesen Gegenstand bemerkt, „eine Revision des Atomgewichtes von Phosphor mit modernen Mitteln dringend notwendig ist“.

Als die am meisten versprechende Methode zur Lösung dieses Problems wurde die Analyse von Silberphosphat ausgewählt, da der Prozentgehalt an Silber genau nach einem Verfahren bestimmt werden kann, das besonders in diesem Laboratorium eingehend studiert ist. Die Genauigkeit der Resultate wird demnach in erster Linie abhängen von dem Erfolg, den man bei der Darstellung von Silberphosphat in vollkommen reinem und definiertem Zustande erzielt. Der größere Teil der folgenden Untersuchung war diesem Problem gewidmet, das nach VAN DER PLAATS so viele Schwierigkeiten bietet.

Die Analyse der Halogenverbindungen des Phosphors bietet gewisse Schwierigkeiten, weil diese Substanzen so leicht durch Wasser zersetzt werden, und weil es erforderlich ist, die bei der Zersetzung der Halogenverbindungen mit Wasser entstehende phosphorige Säure vor Zusatz des Silbernitrats zu oxydieren. Eine Untersuchung über das Phosphortribromid ist jetzt in diesem Laboratorium in Ausführung begriffen. Phosphoniumverbindungen sind wegen ihrer Unbeständigkeit für eine genaue Analyse nicht geeignet.

Reinigung der Materialien.

Wasser. Alles bei dieser Untersuchung verwendete Wasser war erhalten aus dem destillierten Wasser des Laboratoriums durch Destillation, zuerst aus einer alkalischen Permanganatlösung und dann nach Zusatz einer Spur Schwefelsäure durch einen Zinnkühler.

Ammoniak. Das beste Ammoniak des Handels wurde in das reinste Wasser destilliert.

Salpetersäure. Die beste konzentrierte Säure des Handels wurde zweimal durch einen Platinkühler fraktioniert destilliert, wobei das erste Drittel des Destillates beseitigt wurde. Für jede Probe wurde durch sorgfältige Untersuchung mit dem Nephelometer die Abwesenheit von Chlor erwiesen.

Chlorwasserstoffsäure. Die beste käufliche chemisch reine Säure wurde nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser durch einen Platinkühler destilliert.

Bromwasserstoffsäure. Diese Substanz stellten wir in Gemeinschaft mit Herrn F. B. COFFIN her, der mit einer Paralleluntersuchung über das Atomgewicht des Arsens¹ beschäftigt ist. Käufliches Brom wurde durch Zusatz von umkrystallisiertem Kaliumoxalat in Kaliumbromid verwandelt. In einem mit Eis gekühlten Destillationskolben wurde in einer konzentrierten Lösung dieses Bromids Brom gelöst und aus der Lösung in eine mit Eis gekühlte Flasche destilliert. Ein Teil des gereinigten Broms wurde dann wie vorher mit reinem Kaliumoxalat in Kaliumbromid verwandelt und das verbleibende Brom wurde aus einer Lösung in diesem reinen Kaliumbromid destilliert. Das erhaltene Produkt wurde so zweimal aus einer Bromidlösung destilliert, wobei das Bromid bei der zweiten Destillation im wesentlichen frei von Chlor war. Diese Behandlung genügt erwiesenermaßen, um das Brom von Chlor zu befreien.²

Bromwasserstoffsäure wurde synthetisch dargestellt aus reinem Brom durch Einleiten von Wasserstoffgas (aus „Hydron“ und Wasser) in Brom, das auf 40—44° erhitzt war, und Leiten der gemischten Gase über heißen platinieren Asbest in einem Glasrohr. Der Apparat bestand vollständig aus Glas. Der Wasserstoff war gereinigt durch zwei Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure und einen Turm mit Perlen, die gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet waren. Das Bromwasserstoffgas wurde in reinem Wasser in einer gekühlten Flasche absorbiert. Um das Jod zu entfernen, wurde die Lösung von Bromwasserstoffsäure mit Wasser verdünnt und zweimal mit einer geringen Menge Brom gekocht, dann wurde eine geringe Menge umkrystallisiertes Kaliumpermanganat in die Bromwasserstofflösung hineingegeben und das freigemachte Brom durch Kochen vertrieben. Schließlich wurde die Säure durch einen Quarzkühler destilliert, wobei man das erste Drittel verwarf. Sie wurde aufgehoben in einer Flasche von „Nonsol“-Glas mit eingeschliffenem Glasstopfen.

Die Reinheit der Bromwasserstoffsäure wurde geprüft durch eine quantitative Synthese von Silberbromid. Das benutzte Silber wurde

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 179.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 201.

uns freundlichst von Herrn G. S. TILLEY überlassen, der es mit aller für Atomgewichtsbestimmungen erforderlichen Sorgfalt bereitet hatte, um damit die Atomgewichte von Silber und Jod zu bestimmen.¹ Das Verfahren von BAXTER² für die Synthese von Silberbromid aus einer gewogenen Silbermenge wurde mit allen Einzelheiten eingehalten. Bei diesem Versuch lieferten 6.02386 g Silber 10.48627 g Silberbromid; demnach enthält das Silberbromid 57.4452% Silber, während BAXTER als Mittel von 18 Bestimmungen 57.4453% fand. Die Bromwasserstoffsäure war demnach offenbar rein.

Silbernitrat. Rohes Silbernitrat wurde mit Ammoniumformiat reduziert, das hergestellt war durch Einleiten von Ammoniakgas in destillierte Ameisensäure. Das reduzierte Silber wurde so lange mit reinstem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr mit NESSLERS Reagens auf Ammoniak reagierte; sodann schmolz man das Silber auf Zuckerkohle. Die Stückchen wurden mit Seesand abgescheuert und weiter mit Ammoniak und Salpetersäure gereinigt. Hierauf löste man sie in frisch destillierter Salpetersäure in einer Platinschale; nach dem Verdampfen der Silbernitratlösung auf dem Wasserbad bis zur Sättigung wurde ein gleiches Volumen destillierter Salpetersäure zugesetzt und die Lösung abgekühlt. Das ausgefällte Silbernitrat trocknete man sehr sorgfältig in der Zentrifuge, die mit Goochtiegeln zur Aufnahme des Salzes ausgestattet war.³ Eine ähnliche Krystallisation folgte; das Endprodukt wurde in Gefäßen aus Jenaer Glas unter einer Glocke aufgehoben.

Dinatriumphosphat. Ein Kilogramm von MERCKs bestem Dinatriumphosphat wurde in heißem Wasser in einer Porzellanschale gelöst und mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Lösung wieder erhitzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und filtriert. Das Filtrat war schwach grün durch geringe Mengen Eisen. Nach dem Aufkochen der Lösung zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs konnte eine geringe Menge eines grünen Niederschlages abfiltriert werden. Das Filtrat war noch deutlich grün. Das Natriumphosphat wurde dann 15 mal umkrystallisiert und zwar 5 mal im Porzellan unter Trocknung der Krystalle in einer großen Porzellanzentrifuge, und 10 mal in Platingefäßen mit Trocknung der Krystalle in einer Zentrifuge

¹ BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 31 (1909), 201.

² *Proc. Amer. Acad.* 42 (1906), 208.

³ BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 30 (1908), 286.

mit Platin-Goochtiegeln. Die grüne Farbe konzentrierte sich in der ersten Mutterlauge.

Bei der Prüfung nach dem Verfahren von MARSH zeigte dieses Material nur eine Spur Arsen, die auf 0.01 mg in 10 g des Salzes geschätzt wurde. Diese geringe Menge konnte auf die analytischen Resultate keinen Einfluss haben, besonders da der Prozentgehalt an Silber in Silberarsenat nahezu derselbe ist wie im Silberphosphat. Durch das Nephelometer wurde nachgewiesen, daß das Material keine Chloride oder andere Substanzen enthielt, die durch Silbernitrat in Gegenwart von verdünnter Salpetersäure gefällt werden konnten.

Natrium-Ammoniumhydrophosphat. Das beste käufliche Phosphorsalz wurde 4 mal in Platingefäßen umkrystallisiert. Es wurde auf Arsen nach dem MARSHschen Verfahren mit negativem Erfolg geprüft und gab auch im Nephelometer mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure keine Opaleszenz.

Darstellung von Trisilberphosphat.

Silberphosphat wurde hergestellt durch Vermischen verdünnter Lösungen von Silbernitrat mit Lösungen von Natrium- und Ammoniumphosphaten. Da es nicht möglich ist, Silberphosphat durch Umkrystallisieren zu reinigen, so müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß sogleich ein reines Produkt entsteht.

Um Inklusion oder Okklusion von Silbernitrat, Natriumnitrat, Natriumphosphat oder Mono- oder Disilberphosphat zu vermeiden, wurden alle Lösungen für die Fällung ungefähr 0.03-norm. gemacht. Nach der Fällung wurden alle Proben sorgfältig gewaschen und blieben wenigstens 24 Stunden in Wasser stehen, damit sich eingeschlossene saure Phosphate in Trisilberphosphat verwandeln konnten. Qualitative Prüfungen auf Nitrat mit Diphenylamin und auf Natrium mit dem Spektroskop zeigten, daß die drei zuerst genannten Substanzen vollständig ausgewaschen werden konnten.

JOLY¹ gibt an, daß Disilberphosphat in Gegenwart von Phosphorsäure mit 40% P_2O_5 (11.8-norm.) beständig ist, daß es sich aber in Trisilberphosphat verwandelt, wenn die Säure nur 38% (11.0-norm.) oder weniger Phosphorsäureanhydrid enthält. Da alle für die Fällung von Silberphosphat benutzten Lösungen nahezu neutral waren, so ist es klar, daß die Fällung von Disilberphosphat

¹ *Compt. rend.* 103 (1886), 1071.

als besondere Phase im Gleichgewicht mit der Lösung nicht zu fürchten war.

Es ist dagegen nicht so einfach, die Abwesenheit von okkludiertem Disilberhydrophosphat oder Monosilberdihydrophosphat zu zeigen. Aufgeklärt wird diese Angelegenheit in einer neueren Untersuchung von ABBOTT und BRAY¹ über die Dissoziationskonstanten der drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure, die zu 1.1×10^{-2} , 1.95×10^{-7} und 3.6×10^{-13} gefunden wurden.

Da das Phosphation (PO_4''') fast vollständig selbst in schwach alkalischer Lösung in das Monohydrophosphation (HPO_4'') hydrolysiert ist, und da in schwachsaurer Lösung das Dihydrophosphation ($\text{H}_2\text{PO}_4'$) eine merkliche Konzentration erlangt, so muß die Möglichkeit der Okklusion mit besonderer Sorgfalt geprüft werden.

Die Konzentrationen in der folgenden Tabelle sind entweder direkt aus einer von ABBOTT und BRAY angegebenen Aufstellung entnommen oder aus diesen Zahlen mit den Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure berechnet. Die Werte sind ausgedrückt in Formelgewichten pro Liter. Die ganze Konzentration des Salzes beträgt in jedem Falle 0.05.

	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$	$\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$
$\text{H}_2\text{PO}_4'$	0.001184 ²	0.000002 ³
HPO_4''	0.03265 ²	0.03219 ²
PO_4'''	0.0000016 ³	0.001123 ²
OH'	0.00000079 ²	0.000502 ²
H'	0.0000000075 ³	0.000000000012 ³

Man erkennt, daß der Ersatz des verbleibenden Wasserstoffs im Natrium-Ammoniumhydrophosphat durch Natrium die Konzentration des Wasserstoffions auf 0.16% ihres Wertes in der Phosphorsalzlösung, und die Konzentration des Dihydrophosphations auf 0.2% ihres früheren Wertes herabsetzt. Die Konzentration des Monohydrophosphations bleibt im wesentlichen unverändert, während die Konzentration des Phosphations um das 700fache zunimmt.

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 31 (1909), 755.

² Diese Zahlen sind direkt der Tabelle von ABBOTT und BRAY entnommen.

³ Diese Zahlen sind aus den anderen der obigen Tabelle mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet:

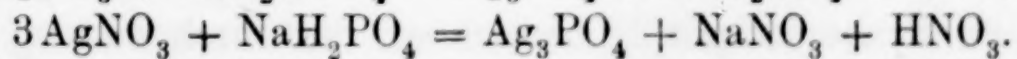
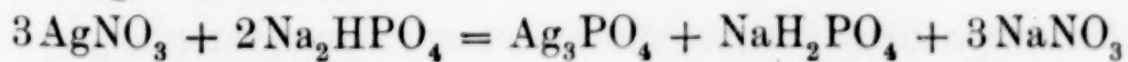
$$(\text{H}')(\text{OH}') = 0.59 \times 10^{-14}$$

$$\frac{[\text{H}'][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = 3.6 \times 10^{-13} \qquad \frac{[\text{H}'][\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} = 1.95 \times 10^{-7}.$$

Dinatriumphosphat nimmt zweifellos in dieser Beziehung eine Zwischenstellung zwischen den beiden anderen Lösungen ein, da es alkalischer ist als Phosphorsalz und weniger alkalisch als Dinatriumammoniumphosphat. Die oben angeführten Zahlen beziehen sich auf Lösungen, die 5 mal so konzentriert sind als die bei dieser Untersuchung benutzten, aber die Bedingungen in den verdünnteren Lösungen müssen sehr ähnlich gewesen sein. Überdies haben die genauen Werte keine besondere Wichtigkeit, da die Konzentrationen der verschiedenen Ionen kontinuierlich während der Fällung sich ändern. Es ergibt sich aus den angeführten Zahlen und dem Wert der Dissoziationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms der Phosphorsäure, daß bei Zunahme der Konzentration des Wasserstoffions über ihren Wert in der Phosphorsalzlösung auch die Konzentration des Dihydrophosphations auf Kosten des Monohydrophosphations stark zunimmt. Wenn Tendenz zur Okklusion von Disilberhydrophosphat oder Monosilberhydrophosphat vorhanden ist, so wäre zu erwarten, daß die Mengen der okkludierten Salze von den Konzentrationen der nichtdissoziierten Molekel dieser Salze in der Lösung abhängen würden und demnach weiterhin von der Konzentration des Silberions und den Konzentrationen der Monohydrophosphats oder Dihydrophosphationen.

Die genauen Konzentrationen der Ionen während der Fällung können nicht berechnet werden, da die Löslichkeit von Silberphosphat in schwachsauren Lösungen sowie das Löslichkeitsprodukt von Silberphosphat nicht bekannt sind. Aus einer Untersuchung über die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Proben von Silberphosphat gefällt wurden, ist aber leicht zu ersehen, daß diese Konzentrationen bei der Bereitung der verschiedenen Proben stark gewechselt haben, so daß die Konstanz der Zusammensetzung eine kräftige Stütze für die Annahme ist, daß nur wenig oder keine Neigung zur Okklusion der unerwünschten sauren Salze vorliegt.

Präparate N und O. Eine 0.03-Normallösung von Silbernitrat wurde langsam in eine 0.03-Normallösung von Dinatriumhydrophosphat unter fortwährendem Schütteln hineingebracht. Man kann im Rohen annehmen, daß diese Reaktion nach den folgenden 2 Gleichungen stattfindet:



Bei Beginn der Fällung ist die Lösung sehr schwach alkalisch, und sie bleibt sehr nahezu neutral, während des Zusatzes der ersten

Hälfte des Silbernitrats. Die Konzentration des Silberions wird durch den Überschuss an Phosphat sehr niedrig gehalten und infolgedessen ist nur geringe Okklusion des sauren Salzes zu erwarten, trotz der Tatsache, dass die Lösung merkliche Mengen von Monohydrophosphat und Dihydrophosphation enthält. Die Fällung während dieses Stadiums ist sehr fein verteilt und setzt sich schlecht ab, so dass kein Versuch gemacht wurde, sie getrennt zu sammeln.

Beim Zusatz der zweiten Hälfte des Silbernitrats wird die Lösung schwach sauer und die Löslichkeit des Silberphosphats nimmt stark zu. Der Niederschlag setzt sich leicht ab, während des zweiten Stadiums sind die Bedingungen der Okklusion des sauren Phosphats viel günstiger, aber es wird in diesem Stadium nur eine geringe Menge Silberphosphat ausgefällt.

Nach kurzem Stehen wurde die Mutterlauge vom Niederschlage abdekantiert und zu ihr die genau berechnete Menge von frisch destilliertem Ammoniak, auf einen Liter verdünnt, hinzugefügt, um den Überschuss an Säure zu neutralisieren und die Fällung zu Ende zu führen. Da diese Probe in einer Lösung erzeugt worden war, die bei Beginn der Fällung schwach sauer, dagegen am Ende sehr nahe neutral war und da sie eine beträchtliche Menge Silber enthielt, so waren die Bedingungen für die Bildung saurer Salze günstig.

Beide Niederschläge wurden in eine große Platinschale gebracht und mehrfach durch Dekantation mit reinstem Wasser gewaschen. Dies wurde mehr als 24 Stunden fortgesetzt, um alle löslichen Substanzen auszulaugen. Bei der Prüfung der Niederschläge mit Diphenylamin auf Nitrat ergaben sich negative Resultate. Natrium war nach spektroskopischer Prüfung nicht vorhanden. Die Niederschläge wurden, so weit wie möglich, in einer Platinzentrifuge getrocknet, und das Trocknen wurde zu Ende geführt durch mehrstündiges Erhitzen in Platintiegeln in einem elektrisch geheizten Luftbad, zuerst bei 90° und dann bei 130° . Die getrockneten Stücke von Silberphosphat wurden dann in einer Achatreibschale etwas zerrieben. Man bewahrte diese Proben in Platintiegeln über Schwefelsäure im Dunkeln auf. Alle Operationen wurden in einem dunklen Zimmer vorgenommen.

Die durch Zusatz von Silbernitrat zur Dinatriumphosphatlösung hergestellte Probe ist mit N bezeichnet, die durch Zusatz von Ammoniak zur Mutterlauge hergestellte mit O.

Probe P. Eine 0.03-norm. Lösung von Dinatriumammonium-

phosphat wurde hergestellt durch Auflösen einer gewogenen Menge von Dinatriumhydrophosphat und Zusatz der berechneten Menge von destilliertem Ammoniak. Die Lösung wurde dann langsam in eine 0.03-Normallösung von Silbernitrat hineingegossen. Bei dieser Art der Fällung wird die Lösung so nahe neutral gehalten wie möglich, da der Silberüberschuß verhindert, daß die Konzentration des Phosphats in der Lösung über einen sehr kleinen Wert hinausgeht, so daß die Lösung nicht durch Hydrolyse alkalisch werden kann, und die Konzentration an Hydrophosphat keinen merklichen Wert annimmt. Man muß erwarten, daß das Fehlen von Hydrophosphationen Bildung und Okklusion von saurem Silberphosphat in dieser Probe verhindert, während bei Probe N dasselbe Ergebnis wahrscheinlich durch die Abwesenheit des Silberions erreicht wird. Leider können diese beiden günstigen Bedingungen nicht bei einer Fällung kombiniert werden, wie später gezeigt werden wird. Dieser Niederschlag setzte sich schnell ab. Auswaschen, Prüfen und Trocknen wurden ausgeführt, wie bereits für die Proben N und O angegeben ist. Diese Probe wurde mit P bezeichnet.

Probe R. Eine 0.03-Normallösung von Natrium-Ammoniumhydrophosphat wurde langsam in eine ähnliche Lösung der äquivalenten Menge von Silbernitrat eingegossen. Unter diesen Bedingungen enthält die Lösung einen Überschuß an Silber, der zur Okklusion von sauren Phosphaten Veranlassung geben kann, da die Lösung mit fortschreitender Fällung immer saurer wird; und da die Fällung infolgedessen durchaus nicht vollständig ist, so nimmt die Konzentration der beiden Hydrophosphationen allmählich einen beträchtlichen Wert an. In keinem Stadium konnte die Lösung durch Hydrolyse alkalisch werden. Es ist zu bemerken, daß das Verfahren von dem bei Probe N benutzten sich darin unterscheidet, daß der Niederschlag in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat anstatt von überschüssigem Phosphat sich bildete und daß dieser Unterschied im Verfahren der Mischung die Bedingungen der Fällungen erheblich verändert.

Der Niederschlag, der mit Probe R bezeichnet wurde, ballte sich zusammen und setzte sich schnell ab. Auswaschen und Trocknen wurden in der üblichen Weise vorgenommen.

Es wird gezeigt werden, daß die unter diesen verschiedenen Bedingungen hergestellten Proben von Silberphosphat nahezu, wenn nicht vollständig dieselbe Zusammensetzung haben. Der weitere Beweis für die Abwesenheit von sauren Phosphaten in diesen Proben

wird später durch Versuche geführt werden, welche zeigen, daß beim Schmelzen des Materials kein Wasser abgegeben wird.

Ein Versuch, eine Probe herzustellen durch Eingießen von Silbernitrat in eine Dinatrium-Ammoniumphosphatlösung, gab unbefriedigende Resultate. Da die Dinatrium-Ammoniumphosphatlösung wegen der Hydrolyse alkalisch war, enthielt sie freies Ammoniak, das die Fällung von Silberphosphat zuerst verhinderte. Nahezu $\frac{1}{4}$ des Silbernitrats wurde zugesetzt, bevor ein dauernder Niederschlag erschien. Am Ende der Fällung war die Lösung natürlich im wesentlichen neutral. Selbst nach 4tägigem Stehen hatte sich der Niederschlag nicht merklich abgesetzt. Da das Zusammenballen des Niederschlages viel besser in Gegenwart von Silber stattzufinden schien, so wurde eine beträchtliche Menge von Silbernitrat in Lösung zugesetzt. Der Niederschlag ballte sich zusammen und setzte sich sofort ab. Es wurde, wie gewöhnlich, gewaschen und getrocknet. Diese Probe hatte eine etwas dunklere Färbung als die andere und gab bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einen starken unlöslichen Rückstand. Die Analyse zeigte, daß sie ungefähr 0.02% Silber zuviel enthielt. Diese Darstellungsmethode ist offenbar nicht zufriedenstellend.

Drei erfolglose Versuche wurden gemacht, Silberphosphat aus Trinatriumphosphat darzustellen. Die in dieser Weise erhaltenen Proben erschienen nach dem Trocknen nicht homogen und enthielten trotz fortgesetzten Waschens erhebliche Mengen Natrium. Zwei von diesen Proben enthielten nach den Analysen 4.1 und 4.4% weniger Silber als das reine Trisilberphosphat. Die dritte dieser Proben zeigte ein so unbefriedigendes Aussehen und verhielt sich bei der Darstellung so eigenartig, daß wir sie nicht analysierten. Diese Methode zur Darstellung von Silberphosphat ist offenbar für unseren Zweck nicht geeignet. Es fehlte an Zeit, um das anormale Verhalten näher zu untersuchen.

Analysenmethode.

Leider war es wegen des hohen Schmelzpunktes des Silberphosphats nicht möglich, diesen Stoff vor der Analyse zu schmelzen und alles Wasser zu vertreiben. Statt dessen wurde es in einem Platinschiffchen im trockenen, reinen Luftstrom 7 Stunden lang auf 400° erhitzt und dann mit Hilfe des Füllapparates¹ in ein Wäge-

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 59.

gläschen eingeschlossen, ohne mit der feuchten Luft des Laboratoriums in Berührung zu kommen. Während des Erhitzens trat kein Licht zu der Probe hinzu. Der kontinuierliche Luftstrom, der während des Erhitzens über das Silberphosphat ging, kam von einer Wasserpumpe zuerst durch einen EMMERLINGschen Turm mit Perlen, die mit Silbernitratlösung befeuchtet waren; dann durch einen Turm mit kleinen Stücken von geschmolzenem Ätzkali, dann durch drei Türme mit konzentrierter Schwefelsäure auf Perlen und schließlich durch ein langes Rohr mit Phosphorpentoxyd, das im Luftstrom umsublimiert war. Das Hartglasrohr mit dem Platinschiffchen war von Aluminiumblöcken umgeben,¹ die oben und an der Seite mit Asbest verkleidet waren und direkt von unten durch einen starken Brenner erhitzt wurden. Das Platinschiffchen wurde nicht im geringsten angegriffen, was daraus hervorging, daß sein Gewicht konstant blieb.

Es wurde befürchtet, daß trotz der langen Erhitzung das Silberphosphat noch eine Spur Wasser zurückhielt; da wir aber die Bedingungen bei den verschiedenen Versuchen möglichst gleichmäÙig machten, konnten wir hoffen, daß auch die zurückgehaltene Wassermenge konstant blieb. Es wird später bewiesen werden, daß die Trocknung sehr wirksam war. Das so für die Analyse vorbereitete Salz blieb über Nacht in einem mit schwarzem Tuch bedeckten Exsiccator im Wageraum stehen und wurde dann in seiner Flasche mit Glasstopfen durch Substitution gewogen, wobei ein anderes Wägegläschen von ähnlichem Volumen und Oberfläche als Gegengewicht diente.

Die Wage war eine fast neue Trömmnerwage Nr. 10; sie war leicht bis auf 0.02 mg empfindlich. Die Gewichte waren bereits bei einer Untersuchung über das Atomgewicht des Schwefels² benutzt worden; sie wurden mit sehr zufriedenstellendem Erfolge nochmals geeicht. Keine der Korrekturen differierte auch nur um 0.02 mg von den im Jahre vorher gefundenen und nur wenige um 0.01 mg. Die Wage war mit einigen Milligrammen Radiumbromid von der Aktivität 10000 versehen, um die elektrischen Ladungen, die beim Anfassen der Wägegläschen mit Pinzetten mit Korkspitzen entstehen konnten, zu zerstreuen.

Das Platinschiffchen mit dem Silberphosphat wurde in eine Erlenmeyerflasche von unlöslichem Glas mit 1 Liter Inhalt gebracht

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184.

² RICHARDS und JONES, *Pub. Carn. Inst.* 1907, No. 69, p. 69.

und mit ungefähr 30 ccm einer 5-norm. Salpetersäure behandelt. Die Lösung erfolgte schnell, die Flüssigkeit erschien jedoch nicht vollständig klar wegen einer sehr geringen Menge eines unlöslichen Rückstandes, der sich bisweilen beim Stehen absetzte. Die Lösung wurde dann auf einem Dampfbad erhitzt, bis der Rückstand vollständig verschwand. Bei Zusatz von ungefähr einem Liter kaltem Wasser trat eine sehr geringe Opaleszenz auf, die aber nur bei sorgfältiger Prüfung in sehr günstiger Beleuchtung zu erkennen war. Die Lösung wurde wieder erwärmt, bis sie vollkommen klar war. Das Wasser und die Salpetersäure, die bei diesen Operationen zur Verwendung kamen, gaben im Nephelometer bei der Behandlung mit Silbernitrat keine Opaleszenz. Die Natur dieses Rückstandes wird eingehender besprochen werden, wenn die Rückstände beim analytischen Verfahren beschrieben werden.

Ungefähr 800 ccm Wasser wurden in einen großen mit Glasstopfen versehenen Fällungskolben gebracht und aus einer Bürette mit Bromwasserstoffsäure in sehr geringem Überschuss versetzt. Die Silberphosphatlösung wurde dann langsam in die Bromwasserstofflösung einfließen gelassen. Diese Methode der Fällung gibt weniger Gelegenheit zur Okklusion von Silberphosphat oder -Nitrat als das umgekehrte Verfahren. Die Okklusion von Bromwasserstoff kann keinen Schaden anrichten. Die Flasche wurde 20 Minuten geschüttelt und blieb dann mehrere Tage stehen, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte. Dann sammelte man den Niederschlag auf einem gewogenen Goochtiiegel nach vielem Ausspülen mit reinem Wasser. Um die Filterschicht des Goochtiiegels vor Zerstörung zu schützen, wurde sie von einer runden Scheibe von dünner Platinfolie bedeckt, die mit vielen kleinen Löchern versehen war. Der Niederschlag wurde in einem elektrisch geheizten Luftbade mehrere Stunden bei 90° , dann eine Zeitlang bei 130° und schließlich wenigstens 8 Stunden auf 180° erhitzt. Nach der Wägung des Tiegels mit dem Silberbromid brachte man dieses in einen Porzellantiegel und bestimmte den Gewichtsverlust beim Schmelzen. Die Platinscheibe auf der Filterschicht ermöglicht es, fast das ganze Silberbromid in den Porzellantiegel zu bringen, ohne die Asbestschicht zu beschädigen, und deswegen ist es unnötig, für die geringe nichtgeschmolzene Silberbromidmenge eine Korrektur anzubringen. Der Verlust beim Schmelzen, der das im Silberbromid zurückbleibende Wasser darstellt, wurde vom Gewicht des Silberbromids abgezogen. Die Asbestfasern, die vom Waschwasser mit-

gerissen waren, sowie etwaiges Silberchlorid, das vom Goochtiiegel nicht zurückgehalten war, wurden gesammelt durch ein sehr kleines Filterchen, durch das man das Filtrat hindurchlaufen liefs. Das Papier wurde dann verbrannt und der Rückstand nach Behandlung mit einem Tropfen Salpeter- und Bromwasserstoffsäure zur Umwandlung von reduziertem Silber in Silberbromid wieder schwach erhitzt und zuletzt gewogen. Das Gewicht des Asbests, korrigiert für die Papierasche, zählte man dem Gewicht des Silberbromids zu. Um das lösliche Silberbromid zu bestimmen, verdampfte man das Filtrat, bis der grösste Teil der Salpetersäure vertrieben war. Die Fällungsflasche und alle anderen Flaschen, die das Filtrat enthalten hatten, wurden mit starkem Ammoniak ausgespült und diese Spülflüssigkeit dem verdampften Waschwasser wieder zugefügt. Es kam so viel Ammoniak zur Anwendung, dafs die Lösung alkalisch war, und dann wurde sie in einem Mefskolben auf 100 ccm verdünnt. Die Silberbromidmenge darin bestimmte man durch Vergleich mit einer sehr ähnlichen Lösung von bekanntem Gehalt an Silberbromid im Nephelometer. Beide Niederschläge löste man in Ammoniak und fällte sie gleichzeitig und unter genau gleichen Bedingungen¹ in den Nephelometerröhren durch einen geringen Überschufs von Salpetersäure. Der so gefundene Betrag kam zu dem Gewicht des Silberbromids hinzu.

Um zu bestimmen, ob Silberphosphat vom Silberchlorid eingeschlossen wird, wurden etwa 6 g Silberphosphat in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit verdünnt und in einen Überschufs von Chlorwasserstoffsäure gegossen. Nachdem sich beim Stehen die Flüssigkeit klar abgesetzt hatte, wusch man den Niederschlag sehr sorgfältig mit Wasser und löste ihn dann in destilliertem Ammoniak. Nach dem Verdünnen der Lösung fällte man das Silberchlorid wieder mit Salpetersäure. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat in einer Platinschale durch Eindampfen konzentriert, mit wenig Natriumcarbonat versetzt und der Rückstand in der Schale zur Vertreibung der Ammonsalze erhitzt. Der Rückstand wurde in etwa 3 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniummolybdatreagens unter schwachem Erwärmen behandelt. Nach dreitägigem Stehen war nicht der geringste Niederschlag oder Gelbfärbung eingetreten, woraus sich ergab, dafs das Silberchlorid kein Phosphat einschliesst. Man kann mit Recht annehmen, dafs Silberbromid,

¹ RICHARDS UND STAHLER, Pub. Carnegie Institute, Nr. 76, p. 20.

welches allerdings experimentell nicht geprüft wurde, gleichfalls nicht die Eigenschaft besitzt, merkliche Mengen von Silberphosphat oder Phosphorsäure einzuschließen.

Unlöslicher Rückstand.

Das Auftreten eines geringen Rückstandes oder einer Opaleszenz nach dem Auflösen des getrockneten Silberphosphats in verdünnter Salpetersäure ergab die größte Schwierigkeit, der wir begegneten. Die Anstrengungen, das Wesen dieser unlöslichen Substanz zu erkennen und sie zu eliminieren, nahm einen grossen Teil der für diese Untersuchung verwendeten Zeit ein. Um sicher zu stellen, daß es sich nicht um eine unbekannte Verunreinigung handle, wurden 19 verschiedene Proben hergestellt, wobei die Quelle des Materials, die Reinigungsmethode und die Fällung variiert wurden. Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat und Natrium-Ammoniumphosphat wurden sorgfältig gereinigt und unter verschiedenen Bedingungen in Silberphosphat übergeführt, ohne daß dadurch ein merklicher Einfluß auf die Menge des Rückstandes ausgeübt wurde. Phosphoroxychlorid wurde zweimal fraktioniert destilliert, in Phosphorsäure und dann in Dinatriumphosphat verwandelt durch Natriumhydroxyd, das aus Natriumamalgam bereitet war. Das Produkt wurde dreimal umkrystallisiert. Silberphosphat aus diesem Material gab einen geringen Rückstand, der dem aus den auf anderem Wege bereiteten besten Proben sehr ähnlich war. Leider erwies es sich als notwendig, die analytischen Resultate mit dieser Probe zu verwerfen, weil sie eine geringe Menge Metaphosphat enthielt. Wir konnten nicht dazu gelangen, eine Probe von Silberphosphat herzustellen, die ganz frei war von einem Rückstand.

Inzwischen hatten wir unsere Aufmerksamkeit auch dem Rückstand selbst zugewendet. Die geringe Materialmenge, die zur Verfügung stand, machte diesen Teil der Untersuchung schwierig. Silberphosphat löst sich nach dem Fällen und Auswaschen, aber ohne Trocknung, in verdünnter Salpetersäure zu einer dem unbewaffneten Auge vollkommen klaren Lösung, allerdings zeigten einige Proben im Nephelometer eine kaum sichtbare Opaleszenz, die viel zu gering war, um irgend welchen Einfluß auf die analytischen Resultate ausüben zu können. Die getrockneten Proben gaben stets eine Opaleszenz.

Trockenes Silberphosphat wird durch die Einwirkung von Licht sehr langsam dunkel gefärbt. Dieser Einfluß ist stärker vorhanden,

wenn das Silberphosphat dem Licht in Gegenwart von Wasser ausgesetzt wird. Diese dunklen Proben gaben einen viel größeren Rückstand als das ungefärbte Material. Der Rückstand war unlöslich in Ammoniak, langsam löslich in verdünnter Salpetersäure, besonders beim Erhitzen und leicht löslich in starker Salpetersäure. Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu diesen salpetersauren Lösungen gab einen Niederschlag von Silberchlorid, während Ammoniummolybdat die Gegenwart von Phosphorsäure anzeigte.

Um festzustellen, ob während des Dunkeln durch Licht ein Gewichtsverlust stattfand oder nicht, wurde eine Probe von Silberphosphat getrocknet und in der üblichen Weise gewogen; das Gewicht betrug 3.01901 g. Es wurde dann einen Tag lang der direkten Einwirkung des hellen Sonnenlichtes ausgesetzt, wobei es sich in einem Wägegläschen in einem Exsiccator über Schwefelsäure befand. Die Farbe hatte sich etwas verdunkelt und das Gewicht betrug 3.01903 g. Die Zunahme von 0.02 mg liegt innerhalb der Fehlergrenze der Wägung. Diese Probe gab bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure einen viel stärkeren Rückstand als sonst, der 1.8 mg wog. Diese Menge ist viel größer als wir gewöhnlich in Proben von 4—8 g Silberphosphat fanden. Es ist zu schätzen, daß die Proben, die so viel wie möglich vor der Einwirkung des Lichtes geschützt waren, und die nur in den unvermeidlichen Fällen bei der Wägung oder wenn sie in den Ofen oder den Fällungskolben gebracht wurden, dem diffusen Tageslicht ausgesetzt waren, nur 0.01% Rückstand enthielten.

Zwei Analysen wurden ausgeführt von dem Rückstand, den man erhielt, wenn man Silberphosphat unter Wasser mehrere Tage der Einwirkung des Lichtes aussetzte, dann den Überschufs von Silberphosphat in verdünnter Salpetersäure löste und den Rückstand sorgfältig wusch und trocknete. 0.02674 g dieses Rückstandes gaben 0.03551 g Silberchlorid, woraus hervorgeht, daß der Rückstand 99.9% Silber enthielt. Bei einer anderen Rückstandsprobe, die in derselben Weise hergestellt und analysiert war, gaben 0.04320 g Rückstand, 0.05747 g Silberchlorid, was einem Gehalt von 100.1% Silber entspricht. Das Mittel dieser beiden Analysen ergibt 100.0% Silber. Diese Analysen zeigen entscheidend, daß bei Einwirkung von Licht in Gegenwart von Wasser Silberphosphat derartig verändert wird (vielleicht durch Bildung eines dem Subchlorid ähnlichen Subphosphats), daß bei der Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure metallisches Silber zurückbleibt.

Hieraus folgt jedoch nicht, daß es ein korrektes Verfahren sein würde, den Prozentgehalt dieses Rückstandes aus den für die Analysen angewandten Proben zu bestimmen, und eine Korrektion anzubringen unter der Annahme, daß das Material aus reinem Silberphosphat und einer kleinen Menge von reinem Silber bestände. Dieses Verfahren würde zur Voraussetzung haben, daß das zweite Produkt der Zersetzung entfernt wird und nicht zur Wägung kommt. Es liegen zwei Tatsachen vor, die zeigen, daß diese Annahme unrichtig sein würde. Bei fast allen Analysen zeigte sich, nachdem man den Rückstand durch Erhitzen auf dem Dampfbade in Lösung gebracht hatte, beim Verdünnen eine schwache Opaleszenz. Sorgfältige Prüfungen des benutzten Wassers ergaben, daß diese Opaleszenz nicht auf eine Verunreinigung des Wassers zurückzuführen sei. Es ist wahrscheinlich, daß die Substanz, die diese Opaleszenz verursachte, zum Teil von dem Phosphatradikal herstammte, das sich während der Zersetzung bildete, die den Rückstand hervorbrachte. Die andere Tatsache ist, daß trockenes Silberphosphat keinen Gewichtsverlust erleidet, wenn es durch Sonnenlicht dunkel gefärbt wird, obwohl diese Behandlung die Menge des Rückstandes zunehmen läßt. Die Folgerungen über diesen Rückstand können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Das ausgewaschene feuchte Silberphosphat war frei von Rückstand und enthielt Silber und Phosphorsäure in atomistischem Verhältnis. Während des Trocknens und Wägens fand eine geringe Zersetzung statt, die ohne Zweifel wenigstens zum Teil auf die Wirkung des Lichtes zurückgeführt werden muß. Es ist wahrscheinlich, daß während dieser Zersetzung kein Gewichtsverlust stattfindet, und daß demnach die Probe den richtigen Prozentgehalt an Silber enthält. Wird dieses schwach dunkelgefärbte Silberphosphat mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das unveränderte Silberphosphat und vielleicht auch ein Teil des veränderten Materiales auf und es hinterbleibt eine schwache Opaleszenz, die sich in einigen Fällen als sehr geringer Rückstand beim Stehen absetzte. Dieser Rückstand wird auf 0.01 % vom Gewicht des Silberphosphats geschätzt. Wird die Lösung erwärmt, bis sie vollkommen klar ist, und dann verdünnt, so entsteht gewöhnlich eine sehr geringe Opaleszenz, die durch Erwärmen der Lösung wieder aufgeklärt werden kann. Diese Opaleszenz ist wahrscheinlich durch die Gegenwart des veränderten Phosphatanions bedingt. Wenn diese Erklärung richtig ist, so kann die Gegenwart des Rückstandes das Resultat nicht beeinflussen und es braucht keine Korrektion angebracht

zu werden. Bis die genaue Natur der Zersetzungsprodukte bestimmt werden kann, muß eine gewisse Unsicherheit darüber bleiben, ob eine Korrektur notwendig ist oder nicht.

Die aus dieser Quelle fließende Unsicherheit ist jedoch nicht sehr groß. Sogar, wenn aller Phosphor und Sauerstoff, die dem Silberrückstand entsprechen, vor der Wägung entfernt werden, würde die Korrektur nur 23 % vom Gewicht des Rückstandes betragen. Wenn der Rückstand, wie geschätzt wurde, 0.01 % beträgt, würde die maximale Korrektur sich nur auf 0.002 % belaufen. Wenn ein Teil des Sauerstoffs verloren ginge, aber der Phosphor zurückbliebe, so müßte die Korrektur natürlich geringer sein. Findet kein Gewichtsverlust statt bei der Einwirkung von Licht auf trockenes Silberphosphat, so brauchte keine Korrektur angebracht zu werden. Aus dem Beweis, der für diese letztere Annahme erbracht werden konnte, wird ihre Wahrscheinlichkeit ziemlich viel größer als die von anderen Annahmen und deswegen ist keine Korrektur angebracht worden.

Die Bestimmung des Wassers in dem getrockneten Silberphosphat.

Um zu finden, wie wirksam die Trocknung des Silberphosphats gewesen ist, wurden Versuche ausgeführt, um die Wassermenge in dem Silberphosphat zu bestimmen, das in der oben beschriebenen Weise für die Analyse getrocknet war (s. S. 108). Das Wasser bestimmten wir durch Schmelzen des getrockneten Phosphats in einem Strom trockener Luft und Sammeln der freigemachten Feuchtigkeit in einem gewogenen Phosphorpentoxydrohr. Da der Schmelzpunkt des Silberphosphats beträchtlich höher liegt als der Erweichungspunkt eines Hartglasrohres, so fanden wir es vorteilhaft, den Schmelzpunkt des Phosphats durch Anwendung von Silberchlorid als Flussmittel zu erniedrigen.

Ungefähr 15 g Silberphosphat wurden an das eine Ende eines Silberschiffchens gebracht, dessen anderes Ende mit ungefähr 12 g von vorher geschmolzenem Silberchlorid beschickt war. Dann brachten wir das Schiffchen in ein Hartglasrohr und trockneten die Substanz unter denselben Bedingungen, wie bei der Herstellung der Proben für die Bestimmung des Silbergehaltes. Nachdem das Silberphosphat 7 Stunden in einem reinen, mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom erhitzt war, wurde die Luft, die über das Schiffchen im Ofen ging, eine halbe Stunde durch ein gewogenes U-Rohr mit sublimiertem Phosphorpentoxyd geleitet. Dies taten wir, um sicher

zu sein, daß alles Wasser, welches aus dem Silberphosphat ohne Schmelzung ausgetrieben werden konnte, auch aus dem Apparat entfernt war. In keinem Falle fand hierbei eine Gewichtszunahme von mehr als 0.05 mg statt, was ungefähr der Fehlergrenze bei Wägung der Phosphorpentoxydröhren entspricht. Die Rückdiffusion von Feuchtigkeit wurde durch ein zweites Rohr mit Phosphorpentoxyd verhindert.

Das sorgfältig gewogene Phosphorpentoxydrohr wurde wieder an dem Rohr mit dem Silberschiffchen angebracht, das das Silberphosphat und Silberchlorid enthielt. Das letztere Rohr wurde dann so stark erhitzt, daß das Silberchlorid schmolz, auf das Silberphosphat floß, und so den ganzen Inhalt des Schiffchens vollständig zum Schmelzen brachte. Das freigemachte Wasser wurde in etwa 30 Minuten durch einen Strom trockener Luft in das Phosphorpentoxydrohr getrieben; dieses wog man dann wieder, um das bei dem Schmelzen des Silberphosphats abgegebene Wasser zu bestimmen. Das Pentoxydrohr wurde durch Substitution für ein sehr ähnliches Gegengewicht gewogen, wobei ein Hahn jedes Rohres während der Wägung offen blieb. Vor der Wägung wischte man beide Rohre mit einem feuchten Tuch ab und ließ sie in der Nähe der Wage wenigstens 30 Minuten stehen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Probe	Gewicht von Silberphosphat	Gewicht des Wassers	% Wasser
P	13.50	0.00012	0.0009
P	15.64	0.00007	0.0004
O	15.66	0.00005	0.0003
O	16.62	0.00003	0.0002

Mittel: 0.0005

Die abgegebene Wassermenge ist kaum größer als der wahrscheinliche Fehler bei der Wägung der Phosphorpentoxydröhren; sie ist sogar geringer als der wahrscheinliche Fehler bei der Bestimmung der Silbermenge in dem Salz. Wir dürfen deswegen schließen, daß das für die Bestimmung des Silbers benutzte Salz im wesentlichen frei war von Wasser, und daß keine Korrektur für eine unvollständige Trocknung anzubringen wäre.

Dieses Resultat bringt demnach den Beweis, daß die Proben frei von sauren Phosphaten sind, die wegen der Umwandlung in

Pyro- oder Metaphosphate beim Schmelzen Wasser abgeben würden. Natürlich ist auch möglich, daß die eingeschlossenen sauren Phosphate während des Trocknens in Pyro- und Metaphosphate übergegangen sind. Probe O, die unter Bedingungen hergestellt war, die für die Bildung von sauren Silberphosphaten sehr günstig sind, scheint nicht mehr Wasser zu enthalten als Probe P, die unter Verhältnissen bereitet war, welche der Entstehung von sauren Phosphaten wenig förderlich sind. Da diese beiden Proben, die sich nach ihrer Darstellungsmethode sehr stark unterscheiden, keinen Unterschied in der zurückgehaltenen Wassermenge zeigen, erschien es unnötig, die anderen Proben auch zu prüfen. Leider ist dieses Verfahren zur Auffindung saurer Phosphate nicht sehr empfindlich wegen der ungünstigen Verhältnisse der Atomgewichte. Ein Molekül Wasser entspricht dem Fehlen von zwei Atomen Silber.

Das spezifische Gewicht von Silberphosphat.

Um das scheinbare Gewicht des Silberphosphats auf das Vakuum korrigieren zu können, bestimmten wir das spezifische Gewicht dieses Salzes durch Wägung des von einer bekannten Menge Salz verdrängten Toluols. Das spezifische Gewicht von Toluol bei 25° bezogen auf Wasser von 4° war 0.8633. Große Sorgfalt wurde aufgewandt, die Luft aus dem von Toluol bedeckten Salz zu entfernen. Zu diesem Zweck erwärmte man das Pyknometer, brachte es dann in einen Vakuumexsiccator und kochte das Toluol unter vermindertem Druck. Salz und Toluol wurden mechanisch gemischt, um das Entweichen von Luftblasen zu erleichtern. Dies Verfahren wurde mehrere Male wiederholt.

Gew. v. Silberphosphat im Vakuum	Gew. d. verdrängten Toluols im Vakuum	Volumen von Silberphosphat	Dichte von Silberphosphat
22.955 g	3.113 g	3.606 ccm	6.366 25°/4°
16.942	2.295	2.658	6.374
Mittel:			6.37

Demnach wurde das scheinbare Gewicht von Silberphosphat auf das Vakuum korrigiert durch Addition von 0.000044 g für 1 g Salz. Ebenso wurden 0.000041 g für jedes Gramm Silberbromid hinzugefügt.

Die Adsorption von Luft durch Silberphosphat.

Da das Silberphosphat sich in sehr fein verteiltem Zustande befand, und da viele feinen Pulver die Fähigkeit haben, merkliche Mengen von Luft oder anderen Gasen zu adsorbieren, so wurde die Möglichkeit der Adsorption von Luft durch Silberphosphat untersucht. Die Untersuchungsmethode und der Apparat waren dem von BAXTER und TILLEY¹ für die Untersuchung des Verhaltens von Jodpentoxyd benutzten sehr ähnlich.

„Zwei Wägeröhrchen wurden hergestellt mit langen sehr gut eingeschliffenen Stopfen, die in Hähnen endigten, wodurch die Röhren ausgepumpt werden konnten. Diese Rohre hatten sehr nahezu dasselbe Gewicht und auch denselben inneren Fassungsraum. Sie wurden zuerst ausgepumpt und ihr Gewicht durch Substitution verglichen. Dann wurden sie mit trockener Luft gefüllt und wieder gewogen, wobei die Hähne offen blieben. Beide Operationen wurden dann im wesentlichen mit demselben Resultat wiederholt.“¹

Bei diesen zwei Versuchen nahm das Gegengewicht, wenn Luft zugelassen wurde, um 0.00028 und 0.00021 g (Mittel 0.00025 g) mehr zu, als das Rohr, das später das Silberphosphat enthalten sollte. Nachdem 22.69 g reines trockenes Silberphosphat in das Rohr gebracht waren, wurde dies und sein Gegengewicht ausgepumpt, und die Gewichts Differenz bestimmt. Wenn trockene Luft bei 25° und 766 mm in beide Röhren eingelassen wurde, nahm das Gegengewicht 0.00443 g mehr zu als das Rohr mit dem Silberphosphat. Demnach betrug die vom Silberphosphat verdrängte Luft 0.00443 — 0.00025 = 0.00418 g. Da 22.69 g Silberphosphat von der Dichte 6.37 ein Volumen von 3.56 ccm einnehmen, so sollte das Volumen der verdrängten Luft bei 25° und 766 mm 0.00425 g wiegen.²

Der Versuch wurde dann wiederholt. Nachdem die Luft aus dem Rohr und seinem Gegengewicht ausgepumpt war, erhitze man das Rohr mit dem Silberphosphat vorsichtig. Gas wurde nicht abgegeben. Das Rohr und sein Gegengewicht wog man dann durch Substitution. Als trockene Luft bei 24.5° und 767 mm in beide eingelassen wurde, gewann das Gegengewicht 0.00445 g mehr als das Silberphosphatrohr. Demnach betrug die vom Silberphos-

¹ BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 214.

² Es wurde RAYHLEIGH'S Wert für die Dichte der Luft bei 0° und 760 mm 1.293 g / Liter benutzt. *Proc. Roy. Soc.* **53**, 147.

phat verdrängte Luft $0.00445 - 0.00055 = 0.00420$ g, während das Gewicht der verdrängten Luft, berechnet aus der Dichte des Salzes, 0.00426 g wird.

Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Ergebnis und den aus der Dichte von Silberphosphat, unter der Annahme, daß keine Adsorption eintritt, berechneten Zahlen ist eng genug, um zu zeigen, daß keine bedeutende Adsorption stattfinden kann.

Besprechung der Ergebnisse.

Die folgende Tabelle enthält alle Analysen, die nicht durch eine bekannte Verunreinigung in der Probe oder durch einen Zufall bei der Analyse entsteht sind. Eine Zahl dieser Tabelle muß näher erläutert werden. Bei Analyse 5 wurde das Silber nicht als Bromid, sondern als Chlorid bestimmt. Für jedes Gramm Silberphosphat wurde erhalten 1.02707 g Silberchlorid. Da BAXTER fand: $\text{AgBr} : \text{AgCl} = 1.3107 : 1.00000$,¹ zeigt diese Analyse, daß 1 g von Probe N $1.02707 \times 1.31017 = 1.34560$ g Silberbromid ist. Dies Resultat ist zum Vergleich mit den anderen Analysen in die Tabelle aufgenommen und bei der Berechnung des Mittelwertes verwendet.

Reihe I.
 $3 \text{AgBr} : \text{Ag}_3\text{PO}_4$.

Nr. der Analyse	Probe von Ag_3PO_4	Gewicht von Ag_3PO_4 im Vakuum g	Gewicht von AgBr im Vakuum g	Verlust beim Schmelzen g	Gewicht des Asbests g	Gelöstes AgBr g	Korr. Gew. von AgBr g	Verhältnis $3 \text{AgBr} : \text{Ag}_3\text{PO}_4$
1	O	6.20166	8.34427	0.00036	0.00034	0.00007	8.34490	1.34558
2	O	6.35722	8.55386	0.00041	0.00003	0.00011	8.55419	1.34559
3	N	5.80244	7.80792	0.00029	0.00005	0.00007	7.80819	1.34567
4	N	5.05845	6.80658	0.00019	0.00020	0.00012	6.80685	1.34564
5	N	3.34498	3.43514	0.00029	0.00009	0.00008	3.43544	1.34560
6	P	7.15386	9.62648	0.00046	0.00013	0.00013	9.62694	1.34570
7	P	7.20085	9.68929	0.00023	0.00005	0.00010	9.68947	1.34560
8	R	6.20182	8.34466	0.00041	0.00027	0.00012	8.34522	1.34561
9	R	5.20683	7.00543	0.00029	0.00040	0.00007	7.00605	1.34555

Mittel: 1.34562

Prozent Ag in Ag_3PO_4 : 77.300

Eine sorgfältige Untersuchung dieser Ergebnisse zeigt, daß die Zusammensetzung von Silberphosphat sehr nahezu, wenn nicht voll-

¹ *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 213.

ständig, von den Änderungen in der Azidität der Lösungen, aus denen es gefällt wurde, unabhängig ist. Die Proben O und R wurden hergestellt aus wenig mehr sauren Lösungen als N und P. Der mittlere Betrag von Silberbromid aus einem Gramm der Proben O und R ist 1.34558 (77.297% Silber), während das Mittel der Proben N und P 1.34564 (77.301% Silber) beträgt. Diese Differenz, wenn wirklich vorhanden und von Bedeutung, ist wahrscheinlich auf eine sehr kleine Okklusion von Disilberhydrophosphat zurückzuführen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß ein basisches Salz in den Proben N und P vorhanden war, da Silber nur geringe Neigung zeigt zur Bildung basischer Salze, und da die Bedingungen der Fällung gleichfalls dem Entstehen solcher Stoffe nicht günstig waren.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Proben ist so gering, sowohl in der absoluten Menge, wie auch im Vergleich mit den Differenzen zwischen den verschiedenen Analysen derselben Probe, daß bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse es nicht gerechtfertigt erscheint, die Analysen der Proben O und R zu verwerfen. Dieser Schluss wird gestützt durch die Tatsache, daß die Wasserbestimmungen zwischen diesen Proben keinen Unterschied erkennen ließen. Die Resultate zeigen jedoch, daß das mittlere Verhältnis 1.34562 (77.300% Silber) ganz wenig zu klein sein kann wegen der Gegenwart von Silberphosphat. Das Verhältnis 1.34562 führt unter der Annahme eines Atomgewichtes von Silber 107.88, und wenn Silberbromid 57.4453% Silber enthält, zu einem Atomgewicht von 31.043 für Phosphor, während das Verhältnis 1.34564 aus den Proben N und P zu dem Wert 31.037 führt. Der abgerundete Wert 31.04 kann im wesentlichen als frei von dieser Fehlerquelle betrachtet werden.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für freigebige Geldunterstützung für die Zwecke dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Ebenfalls haben wir zu danken dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele Teile des Platinapparates.

Zusammenfassung.

1. Eine sorgfältige Untersuchung über die zur Herstellung von reinem Trisilberphosphat erforderlichen Bedingungen ist ausgeführt worden.

2. Es wurde gefunden, daß Silberphosphat fast vollständig

ohne Schmelzung durch Erhitzen in einem Strom trockener Luft getrocknet werden kann.

3. Die Dichte von Silberphosphat ergab sich zu 6.37.

4. Es wurde gefunden, daß Silberphosphat keine bedeutenden Mengen von Luft adsorbiert.

5. Neun Analysen mit vier verschiedenen Proben zeigten, daß 1 g Silberphosphat 1.34562 g Silberbromid liefert, woraus sich der Prozentgehalt des Silbers in Silberphosphat zu 77.300 ergibt.

Demnach ist

für Ag = 107.88	P = 31.04
„ Ag = 107.87	P = 31.03
„ Ag = 107.86	P = 31.02.

Cambridge, Mass., Chem. Lab. of Harvard University, 12. November 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Januar 1910.

Die Alkalinität des Meerwassers.*

Von

ERNST RUPPIN.

Mit 2 Figuren im Text.

Von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. O. KRÜMMEL hatte ich den Auftrag erhalten, die Frage nach der Alkalinität des Meerwassers möglichst aufzuklären. Im folgenden berichte ich über meine Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen.

Frühere Untersucher glaubten eine deutliche Alkalinität beobachtet zu haben. v. BIBRA (1) schreibt: Eine wenngleich schwache Alkalinität zeigten alle Wasser. GUIGNET und A. TELLES: (2) L'eau possède une réaction très nettement alcaline car elle persiste après l'évaporation à sec et à la dissolution du résidu dans l'eau. In beiden Fällen wird nicht angegeben, womit die alkalische Reaktion festgestellt worden ist. An sich verdächtig sind alle älteren Angaben über Alkalinität von Flüssigkeiten, denn das ältere weisse Glas war wenig widerstandsfähig gegen die lösende Wirkung von Wasser und gab gelegentlich bedeutende Mengen Alkali ab; erst durch Verwendung der Resistenzgläser, wie Jenaer Geräteglas u. a. m. ist dieser Übelstand beseitigt worden. Die Beobachtung von GUIGNET und TELLES ist noch mit einem anderen Fehler behaftet. Dampft man Meerwasser bei höherer Temperatur zur Trockne ein, so findet ein Verlust von Salzsäure statt, und es bleibt im Rückstand etwas Magnesiumoxyd; ein solcher Rückstand muß selbstverständlich alkalisch reagieren, selbst wenn die ursprüngliche Lösung schwach sauer war.

Nach HERKULES TORNOE (3) reagiert Seewasser bestimmt und deutlich alkalisch; er beschreibt seine Versuche wie folgt: „Nach meinen Versuchen zeigen zwei gleich große Proben einer nach GOTTLIEBS Vorschrift frisch bereiteten Lackmuslösung, von denen zur einen eine hinreichende Menge Seewasser und zur anderen ein

* Hydrographische Abteilung. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, herausgegeben von der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere Kiel, Neue Folge, Bd. 11.

gleichgroßes Volumen reines destilliertes Wasser zugesetzt wurde, nicht unbedeutende Farbunterschiede. Ebenso nimmt eine mit sehr verdünnter Oxalsäure angesäuerte passende Probe reines Wasser, worin vorher ein Tropfen Rosolsäure gelöst worden ist, auf Zusatz von Seewasser sofort die bekannte rötlich violette Farbe an.“ Beweisen diese Versuche die Alkalinität des Seewassers? Ich glaube nicht. Wenn Seewasser bestimmt und deutlich alkalisch wäre, müßten die Beobachtungen folgendermaßen ausgefallen sein: Setzt man zu einer Probe Meerwasser Lackmustinktur, so wird sie blau, setzt man Rosolsäure zu, so wird sie rosa. Lackmus färbt sich mit Säure ziebelrot, mit Alkalien blau. Es darf aber keine Kohlensäure zugegen sein, sonst kann man den Neutralitätspunkt nicht finden, weil sich die Flüssigkeit mit Bicarbonaten und freier Kohlensäure weinrot färbt. Der zweite Versuch mit Rosolsäure spricht für eine gewisse Alkalinität, sie braucht aber nur äußerst gering zu sein, da Rosolsäure sich schon mit minimalen Spuren Hydroxyl rötlich färbt.

DITTMAR(4) sucht die Alkalinität auf zwei verschiedenen Wegen festzustellen. Er bestimmte im Meerwasser Calcium, Magnesium und Kalium und führte eine Probe Meerwasser in Sulfate über. Die Differenz von $K_2SO_4 + CaSO_4 + MgSO_4$ gegen die Gesamtsulfate gibt das Na_2SO_4 ; außerdem wird Chlor und Schwefelsäure im ursprünglichen Wasser bestimmt. Berechnet man aus den ersten Bestimmungen die basischen Äquivalente, aus den anderen die Säuren, so gibt die Differenz die Alkalinität. DITTMAR berechnet sie auf $CaCO_3$, also ein neutrales Carbonat. 20 Analysen sind ausgeführt, die Werte schwanken von 0.103‰ bis 0.453, im Mittel 0.259. Das Verfahren wäre ausgezeichnet, wenn nicht die einzelnen Bestimmungen mit zu großen Fehlern im Verhältnis zur kleinen Differenz behaftet wären. TORNOE findet im atlantischen Wasser 0.123‰ $CaCO_3$. Abweichung vom Mittel Dittmars 0.136‰. Hätte DITTMAR also statt einen zu hohen Wert zu finden, einen um ebensoviel zu niederen Wert gefunden, so wäre er zum Schluß gekommen, daß Seewasser neutral wäre. Abgesehen davon würde er auch zu Werten von Alkalinität gekommen sein, wenn Seewasser Bicarbonate und freie Kohlensäure enthielte. Dieser Einwand richtet sich auch gegen sein zweites Verfahren. Er destillierte Seewasser nach Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak und titrierte das entweichende Ammoniak. In Wirklichkeit ist Seewasser kaum alkalisch zu nennen oder seine Alkalinität kann nur äußerst gering sein, denn setzt man zu Meerwasser etwas Phenolphthalein, so färbt es sich nicht rot. Nun ist

Phenolphthalein eines der schärfsten Reagentien auf freies Alkali oder Hydroxylionen in nennenswerter Menge. Nach SALM (5) genügt zur Rotfärbung mit Phenolphthalein schon eine Hydroxylionenkonzentration von 10^{-5} . Man kann also wohl sagen, Meerwasser ist nicht alkalisch, in dem Sinne, daß es etwa freies Alkali enthielte.

Etwas anderes ist es, wenn wir den Begriff Alkalinität in anderer Weise deuten. Bestimmen wir die im Meerwasser gelösten Gase durch Auskochen im Vakuum, so erhalten wir nur eine äußerst geringe Menge Kohlensäure; anders wird die Sache, wenn wir die Wasserprobe mit einer starken Säure ansäuern. Jetzt läßt sich eine bedeutende Menge Kohlensäure austreiben. Früher machte man allerhand unzureichende Annahmen, um das merkwürdige Verhalten zu erklären, und erst TORNOE kam auf die richtigen Gedanken, daß die Kohlensäure wohl gebunden im Meere wäre. Meerwasser ist also alkalisch in dem Sinne, daß Verbindungen einer flüchtigen Säure darin vorhanden sind. Kocht man eine Probe davon mit einer passenden Menge nichtflüchtiger Säure, so entweicht die flüchtige und die Neutralität ist wieder hergestellt. Da in diesem Falle die flüchtige Säure Kohlensäure ist, die wir als eine der schwächsten Säuren kennen, so ist auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß Meerwasser schwach alkalisch in dem Sinne ist, daß durch Wechselwirkung zwischen Wasser und Salz eine geringe Menge Hydroxylionen entstanden sind.

Den Begriff Alkalinität-Hydroxylionenkonzentration hat W. RINGER (6) in die Hydrographie eingeführt; er findet sie im Durchschnitt gleich $0.73 \cdot 10^{-6}$. Diese Größe wird auf indirektem Wege abgeleitet und zwar wie folgt. RINGER mißt die E.M.K. einer Gaselektrode, Wasserstoff über Meerwasser. Dabei findet er die Konzentration der Wasserstoffionen, Division in $0.74^2 \cdot 10^{-14}$ gibt die der Hydroxylionen bei 16°C . Leider verbietet die technische Unmöglichkeit, konstante Messungen an Sauerstoffelektroden zu erhalten, die direkte Bestimmung der Hydroxylkonzentration. Die Dissoziationskonstante des Wassers ist von der Temperatur abhängig; sie beträgt für:

0°	2°	10°	18°	26°	34°C
0.35^2	0.39^2	0.56^2	0.80^2	1.09^2	$1.47^2 \cdot 10^{-14}$

nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER (7). Man muß allerdings in diesem Falle die Annahme machen, daß durch das gelöste Salz die Dissoziationskonstante des Wassers nicht geändert wird, eine Annahme, die erst zu beweisen ist.

TORNOE, der als erster den quantitativen Begriff Alkalinität in die Ozeanographie eingeführt hat, hatte wie folgt definiert:

Kocht man einen Liter Seewasser mit einer gewissen Menge überschüssiger Salzsäure, so entweicht die gesamte Kohlensäure. Titriert man die unverbrauchte Salzsäure zurück, so ist die der verbrauchten äquivalente Kohlensäure berechnet als Milligramm CO_2 gleich der Alkalinität. Gleichzeitig hat er die gesamte Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen und mit Rosolsäure als Indicator titriert. Seit PETTERSSON (8) wird die gesamte Kohlensäure meistens gasometrisch bestimmt (diesem Vorgange haben sich die internationalen Laboratorien für Meeresforschung angeschlossen) und infolgedessen die Gesamtkohlensäure als Kubikzentimeter CO_2 unter den Normalbedingungen angegeben; um damit direkt vergleichbare Werte zu haben, wird dann auch die Alkalinität als Kubikzentimeter CO_2 berechnet. Fox¹⁰ möchte eine andere Ausdrucksweise einführen. Er geht von der Annahme aus, daß ursprünglich im Meerwasser freie Hydroxylionen vorhanden waren, die dann durch die Kohlensäure der Atmosphäre neutralisiert wurden, er gibt als Maß die Milligramm OH an, die vor dieser Reaktion vorhanden waren. Mit dem gleichen Rechte kann man die Milligramm HCO_3 einführen, die durch die Reaktion entstehen, oder das CaCO_3 , das sich absetzt, so wie Meerwasser seine Konzentration durch Verdunsten oder Ausfrieren ändert oder MgO, das sich beim Einkochen von Meerwasser abscheidet. Auch die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -norm. Säure, die 1 Liter Meerwasser beim Kochen neutralisieren kann, sind ein bequemes Maß für die Alkalinität. Da aber alle diese Zahlen miteinander proportional sind im Verhältnis der Äquivalentzahlen, so möchte ich vorschlagen, bei der alten Art Kubikzentimeter CO_2 im Liter zu bleiben, schon weil die Angaben in den ozeanographischen Lehrbüchern, z. B. in KRÜMMELS (9) Handbuch, das z. Z. die vollständigste Zusammenfassung aller Werte gibt, so berechnet sind.

Ausführung der Alkalinitätsbestimmungen.

Die TORNOESche Alkalinitätsbestimmung habe ich schon oben erwähnt. Fox verfährt in gleicher Weise, nur benutzt er Phenolphthalein zur Titration der überschüssigen Säure und mißt die Gesamtkohlensäure gasometrisch. Auch ich habe diese Bestimmungen gasometrisch ausgeführt an besonderen Proben, die in evakuierten Glasröhren gesammelt waren. Die Alkalinität oder das Neutralisierungsvermögen für Säuren habe ich jodometrisch mit

$\text{KJO}_3 + \text{KJ}$ und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfit festgestellt.

Aus folgenden Gründen habe ich mich wieder der alten jodometrischen Methode von KJELDAL(11) zugewandt: Alle Alkalinitätsbestimmungen wurden an frischen Wasserproben direkt an Bord ausgeführt. Dabei hat man häufig mit Titrationen bei künstlichem Licht zu rechnen, denn die Zeit, in der man Tageslicht zur Verfügung hat, ist besonders im Winter in höheren Breiten auf einen kurzen Teil des Tages beschränkt. Den Übergang von blau in farblos kann man auch bei künstlichem Licht scharf beobachten. An Bord des „Poseidon“ hat sich die Beleuchtung mit Tantallampen hervorragend bewährt, sie geben ein gutes Licht bei geringem Stromverbrauch und sind auch bei starkem Seegang sehr haltbar gewesen. Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, daß man identische Werte erhält, sowohl bei Tages- wie bei Lampenlicht. Einen weiteren Vorteil gewährt die jodometrische Methode dadurch, daß man dabei mit derselben titrierten Thiosulfatlösung zu arbeiten hat, wie bei der WINKLERSchen Sauerstoffbestimmungsmethode und der Bestimmung der Oxydierbarkeit des Seewassers mit Kaliumpermanganat nach meiner für Bordzwecke geeigneten Ausführung. Man spart also an Büretten und Titrierflüssigkeiten, was gleichzeitig eine Ersparnis an Raum bedeutet, ein Umstand der von wesentlicher Bedeutung für Arbeiten an Bord ist, weil der verfügbare Raum beschränkt ist und von allen Mitarbeitern möglichst viel davon beansprucht wird.

Ein Vorwurf, den man häufig gegen die jodometrischen Methoden erhebt, ist der, daß die Thiosulfatlösung nicht haltbar ist. Man kann diesen Übelstand leicht auf folgende Weise umgehen. Dem Verderben ist nur die sehr verdünnte $\frac{1}{50}$ - oder $\frac{1}{100}$ -norm. Lösung ausgesetzt, während die konzentrierten Lösungen $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ durchaus haltbar sind. Eine $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung hatte im Laufe eines Jahres ihren Titer nur um 1% geändert. Man nimmt sich also auf kurzen Reisen Vorrat von $\frac{1}{5}$ -norm. Thiosulfatlösung mit und verdünnt sie vor der Titration auf $\frac{1}{50}$, bei längeren Expeditionen hebt man sich mehrere für je 1 Liter reichende abgewogene Mengen Salz 49.6 g in Glasröhren auf, ein Verfahren, das sich auf der Fahrt von S. M. S. Planet auf meinen Vorschlag auch in den Tropen bewährt hat. Gar zu ängstlich braucht man auch wegen der Zersetzlichkeit der $\frac{1}{50}$ -norm. Thiosulfatlösung nicht zu sein, man stelle die Verdünnung mit ausgekochtem, destilliertem Wasser her.

Folgenden Versuch führe ich für die Haltbarkeit der Thiosulfatlösung an.

Für 30 ccm $\frac{1}{50}$ -norm. HCl wurden verbraucht:

29.7 ccm	$\frac{1}{50}$ -norm. Thiosulfatlösung	frisch verdünnt,	
29.7	„	„	nach 36 Stunden,
29.79	„	„	„ 60 „
29.9	„	„	„ 84 „

Man soll also keine verdünnte Thiosulfatlösung verwenden, die älter als 48 Stunden ist.

Die Thiosulfatlösung stelle ich auf KJO_3 -Lösung + Jodkali + überschüssige Salzsäure ein. Die $\frac{1}{20}$ -norm. KJO_3 -Lösung wird durch Abwiegen der entsprechenden Mengen reinsten KJO_3 und Auflösen zum Liter dargestellt. Neutrales jodsaures Kali wird in fast absoluter Reinheit geliefert, trotzdem muß man sein Präparat kontrollieren. (12) Da es sehr umständlich ist, es auf alle möglichen Verunreinigungen zu untersuchen, muß man indirekt verfahren. Man trocknet eine Probe KJO_3 entweder durch Aufbewahren über Phosphorpentoxyd im Exsiccator oder durch mehrstündiges Trocknen bei 250° , dabei färbt es sich zwar gelblich, das hat aber keinen Einfluss auf die Wirksamkeit, wie ich mich überzeugt habe. Man bestimmt dann mit dieser Lösung den Titer des Thiosulfats; ferner versetzt man 50 ccm Wasser mit 2 g Jodkali, 20 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. KJO_3 und 15 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure, deren Gehalt mit Soda oder Natriumoxalat festgestellt ist und titriert wieder mit Thiosulfat. Beide Werte müssen miteinander übereinstimmen. Für 1 Liter $\frac{1}{20}$ -norm. Lösung muß man 1.784 g KJO_3 abwiegen; für länger dauernde Expeditionen wiegt man die Menge mehrmals ab und bewahrt sie in je einer Glasröhre auf.

Jodkali ist auch auf Brauchbarkeit zu prüfen und es darf vor allen Dingen nicht alkalisch sein. Im übrigen wird die Reinheit festgestellt, indem man die obige Titration mit 2 und mit 4 g KJ ausführt, man muß zu identischen Werten dabei gelangen. Die Jodkalilösung zersetzt sich leicht; die gewöhnliche Vorschrift lautet, sie in dunklen Flaschen aufzubewahren; verwendet man ausgekochtes Wasser, so ist die Haltbarkeit erhöht. Ich halte es für praktischer die Lösung in hellen Flaschen am dunkeln Ort aufzubewahren, hat sie sich zersetzt, was man an der auftretenden gelben Farbe erkennt, so gießt man sie fort.

Die eigentlichen Alkalinitätsbestimmungen führt man folgender-

maßen aus: In einen Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas, auf den ein eingeschliffener Glasstopfen paßt, gibt man 200 ccm Meerwasser, dazu 15 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Salzsäure, erhitzt zum Sieden und läßt einige Minuten kochen zum Vertreiben der Kohlensäure (BARTHELsche Spiritusbrenner haben sich für Bordzwecke als praktisch erwiesen; bei Seegang muß man den Kochkolben durch einen darüber gestülpten eisernen Ring auf dem Stativ festhalten). Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab und gibt 15 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. KJO_3 -Lösung und 10 ccm 10%iger KJ-Lösung dazu, setzt den Glasstopfen auf und läßt $1\frac{1}{4}$ Stunde im dunkeln Schrank stehen, dann titriert man mit $\frac{1}{50}$ -norm. Thiosulfat zurück. Den Verbrauch der Salzsäure an Thiosulfat hat man ein für allemal festgestellt. Die Differenz multipliziert mit dem Titer der Thiosulfatlösung gibt die Alkalinität des Meerwassers in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -norm. Säure an, man kann sie durch Multiplikation mit den entsprechenden Faktoren auf Kubikzentimeter CO_2 oder sonstwie umrechnen.

Zwei Alkalinitätsbestimmungen derselben Probe stimmen stets überein, die Differenz beträgt höchstens 0.15 ccm CO_2 . Die Methode ist leider mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, die zu vermeiden ich keinen Weg gefunden habe. Wenn man den Verbrauch der $\frac{1}{20}$ -norm. HCl an Thiosulfat bestimmt, so kommt man häufig zu anderen Werten, wenn man 50 ccm destilliertes Wasser zusetzt, als wenn man mit 200 ccm Wasser arbeitet. Die größte Abweichung, die ich gefunden habe, betrug 0.2 ccm $\frac{1}{50}$ -norm. Thiosulfat, im Durchschnitt 0.1 ccm und zwar findet man in der konzentrierten Lösung den höheren Wert. Diese Differenz halte ich hier zu unbedeutend, um deshalb die sonst so bequeme und praktische Methode zu verwerfen. Vielleicht lassen sich die Gründe dafür doch noch finden und sich die Unsicherheit damit vermeiden. Im ganzen glaube ich, daß der Fehler der Alkalinitätsbestimmungen 0.3 ccm CO_2 nicht überschreitet.

Ich führe nun meine Resultate an. In der 1. Kolumne der Tabelle 1 findet man das Datum, in der 2. die Nummer der Station in der 3. und 4. die Breite resp. Länge der Station, in der 5. die Tiefe; wo diese nicht 0 oder 5 m beträgt, stammt die Probe aus einer Tiefe, die 1—2 m über dem Boden ist, in der 6. ist die Temperatur, in der 7. der Salzgehalt, berechnet nach der KNUDSENSchen Tabelle aus titriertem Chlorgehalt, wenn nicht anders angegeben, in der 8. die Alkalinität in Kubikzentimetern CO_2 , in der 9. die gesamte CO_2 , in der 10. der Sauerstoffgehalt, in der 11. die Kohlensäuretension

des Wassers nach Fox berechnet. Manchmal findet man hier zwei Zahlen. Die eine ist aus den direkten Befunden berechnet, die andere aus der Differenz der filtrierten und unfiltrierten Probe, indem auch bei der Gesamtkohlensäure eine Korrektion für suspendiertes CaCO_3 angebracht ist. Ich bin von der Annahme ausgegangen, daß die Differenz durch suspendiertes CaCO_3 hervorgerufen wird, da ich diesen Körper im Bodensatz unter dem Mikroskop häufiger nachweisen konnte (siehe Tabelle 1, S. 130—137).

Diskussion der Befunde.

Betrachten wir die Zahlen für die Alkalinität näher, so finden wir, daß die Temperatur nur einen geringen, vielleicht sogar keinen Einfluß hat, auch scheint die Tiefe, aus der die Wasserprobe entnommen ist, nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein. Den Haupteinfluß hat der Salzgehalt; bei ozeanischem Wasser beträgt die Alkalinität fast 27 ccm und nimmt dann mit fortschreitender Verdünnung ab, allerdings nicht proportional damit, sondern recht unregelmäßig. Die ersten Alkalinitätsbestimmungen waren im südlichen Teil der Ostsee ausgeführt und da zeigte es sich, daß bei ca. 7.25‰ Salzgehalt ein Minimum der Alkalinität vorhanden war. Kam man beim Einfahren in die Häfen in die Flußmündungen, so stieg die Alkalinität beträchtlich. Ich zitiere hier einen Befund vom Kieler Hafen, den KRÜMMEL schon veröffentlicht hat:

	Alkal. ccm	Salzgeh. ‰
Kieler Bucht unweit Gabelsflach . .	18.47	11.24
Kieler Hafen, Eingang zur Schwentine	22.26	8.31
Schwentine 700 m unterhalb d. Wehres	23.48	6.78
„ 400 m „ „ „	27.42	1.93
„ 1 m „ „ „	28.09	486 mg Cl im Ltr.
„ 10 m oberhalb „ „	29.14	39 „ Cl „ „

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Einfahrt nach Neufahrwasser, Pillau und Memel vor. Anders aber wird das Bild, wenn man die Untersuchungen in den schwedischen Gewässern betrachtet. Bei gleichen Salzgehalten unter 7.25‰ sind die Alkalitäten stets niedriger als an der deutschen oder russischen Seite. Man vergleiche:

Russische Küste:			Schwedische Küste:		
	Alkal. ccm	Salzgeh. ‰		Alkal. ccm	Salzgeh. ‰
A 95	16.33	7.05	Kl 90	13.27	5.34
Kl 102	16.60	7.02	Kl 88	13.97	5.84
Kl 101	16.56	6.92	Kl 93	14.86	6.45
Kl 93	16.15	6.83	Kl 112	15.19	6.60
Kl 85	16.39	6.76	A 89	15.19	6.60

17.	N 9	57° 49	7° 24	415	5.58	35.16	26.95	6.35	—
17.	N 10	57° 31	7° 27	5	8.92	19.55	21.00	7.24	—
18.	N 12	57°	8° 3	210	5.83	35.25	27.13	6.39	—
18.	N 13	56° 45	6° 6	5	8.24	28.33	24.56	6.92	—
19.	N 14	56° 13	7° 21	29	6.80	34.27	26.85	—	—
19.	N 15	55° 13	7° 22	5	7.46	34.09	26.79	6.65	—
2./8. 06	O 2	54° 56	10° 6	50	5.28	34.79	26.97	7.06	—
2.	O 3	54° 36	11° 2	5	7.80	34.70	26.91	—	—
2.	O 4	54° 10	11° 16	30	6.18	33.91	26.85	—	—
2.	O 5	54° 28	12° 15	5	9.07	33.51	26.81	—	—
3.	O 8	54° 52	13° 14	25	6.58	33.04	26.79	—	—
3.	O 9	54° 45	13° 11	5	10.75	30.39	26.11	—	—
4.	O 10	54° 35	15° 30	5	20.26	12.05	18.61	—	3.2
4.	S 4	55° 21	15° 39	5	19.49	10.97	18.50	—	6.5?
5.	O 11	55° 15	16° 40	5	19.50	10.32	16.75	—	2.5
	Neufahrwasser			43	15.47	7.77	16.75	—	3.7
	"	etwas weiter oberhalb		5	14.37	12.85	18.90	5.41	—
		(unfiltriert)		5	19.31	7.47	16.69	6.46	—
		(filtriert)		5	19.32	7.21	16.81	6.39	—
8.	O 12	54° 54	19° 15	94	5.13	15.14	19.74	0.81	—
13.	Elbe, Flut b. Brunsbüttel (Wasser filtriert)			5	17.12	7.30	16.24	6.80	—
	Osterriff quer (Wasser filtriert)			5	16.69	7.21	16.26	—	—
	Das weisse Feuer von Cuxhaven wird fest			0	19.8	2.95 Cl	22.69	—	4.6
	Steinriff quer, Hochwasser			—	—	2.62 Cl	—	—	—
14.	N 1	54° 49	5° 50	—	—	—	—	—	—
15.	N 2	55° 22	4° 18	105	4.39	11.06	26.37	2.75	—
15.	N 3	56° 2	3° 16	5	16.22	7.18	24.61	6.42	—
17.	N 4	56° 41	2° 15	0	18.9	638 mg Cl	18.16	—	—
17.	N 5	57° 41	3° 10	0	18.4	3.03 Cl	16.35	—	—
22.	N 9	57° 49	7° 24	0	17.85	8.06 Cl	19.86	—	—
22.	N 10	57° 31	7° 27	0	17.48	12.04 Cl	23.54	—	—
23.	N 11	57° 17	8°	0	16.18	33.44	23.26	—	—
23.	N 12	57°	8° 3	5	15.86	34.52	24.28	—	—
				5	16.16	33.98	26.54	46.97	2.6
				5	15.26	34.87	26.64	46.04	2.2
				5	15.11	33.98	26.08	45.21?	2.2
				5	13.11	32.39	26.25	45.37	2.1
				5	14.09	31.15	25.86	44.76	2.2
				5	14.58	31.87	25.34	44.26	2.2
				5	15.06	32.79	25.96	5.94	—
				5	—	—	25.23	5.99	—
				5	—	—	25.80	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Datum	Station	N. Br.	Ö. L.	Tiefe in m	Temp. in °C	Salz in ‰	Alkal. ccm CO ₂	Ges. CO ₂	O ₂	CO ₂ -Tension 10 ⁻⁴ Atm.
1./11. 06.	O 1	54° 30 ¹ / ₂	10° 21	5	9.97	15.63	20.03	—	6.66	—
2.	O 2	54° 56	10° 6	19	11.49	18.80	21.50	—	6.78	—
2.	O 3	54° 36	11° 2	5	10.09	15.99	20.20	37.55	6.76	3.1
2.	O 4	54° 10	11° 16	33 ¹ / ₂	9.67	11.91	18.46	34.77	—	3.5
3.	O 5	54° 28	12° 15	5	11.24	21.49	21.96	—	4.30	—
3.	O 6	55° 16	13° 6	5	9.52	10.17	17.60	—	7.11	—
3.	O 8	54° 52	13° 14	5	10.05	8.13	16.58	—	7.16	—
4.	O 10	54° 35	15° 30	5	10.29	7.59	16.3	—	7.22	—
4.	S 4	55° 21	15° 39	5	10.36	7.88	16.68	—	7.14	—
5.	O 11	55° 15	16° 40	42	10.08	8.24	16.75	—	7.10	—
6.	O 13	55° 36	20° 32	5	10.28	7.23	16.33	—	7.26	—
6.	O 12	54° 54	19° 15	58	5.94	9.25	17.18	—	5.88	—
13.	Neufahrwasser			5	10.04	7.41	16.31	31.31	7.16	4.0
13. 4 ³⁰ a. m.	Brunsbüttel Elbe (unfiltriert)			93	5.03	14.99	19.71	43.25	0.59	—
14.	N 1	54° 49	5° 50	5	9.12	7.18	16.59	—	7.41	—
14.	N 2	55° 22	4° 18	70	4.63	12.23	18.49	—	4.05	—
14.	N 3	56° 2	3° 16	5	9.38	7.09	16.7	—	—	—
14.	N 4	56° 41	2° 15	67	3.12	9.11	17.33	—	—	—
16.	N 8	58° 22	5° 31	5	10.12	7.09	16.67	31.80	7.26	3.8
21.	N 9	57° 49	7° 24	105	4.18	9.98	17.61	36.53	4.38	—
29./1. 07	Schwentine oberhalb des Wehres nahe dem Rand in einem Eisloch			0	7.0	4.20	29.60	58.7	—	5.6
4./2. 07	O 1	54° 30 ¹ / ₂	10° 21	0	—	959 mg Cl	21.61	40.38	—	—
				5	12.40	34.51	26.72	—	—	—
				40	12.45	34.51	26.83	—	—	—
				5	11.39	34.67	26.66	—	—	—
				5	9.45	34.67	26.5	—	—	—
				69	7.05	34.85	26.72	—	—	—
				5	9.31	34.94	26.52	46.67	—	—
				80	6.31	34.94	26.43	—	—	2.2
				335	5.81	35.03	26.67	—	—	—
				5	9.63	32.21	25.64	—	6.05	—
				460	6.00	35.12	26.77	48.22	6.32	—
				5	7.75	28.21	24.29	—	5.88	2.1
				—	+0.1	—	30.27	61.33	6.62	—
				5	0.23	18.71	20.74	39.93	—	5.3
				5	—	—	—	—	—	3.0

5.	O 3	54° 36	11° 2	32	1.31	20.07	21.18	40.53	8.13	3.0
5.	O 4	54° 10	11° 16	5	-0.17	13.82	18.62	36.59	9.01	3.5
5.	O 5	54° 28	12° 15	22	-0.20	14.63	19.30	—	—	—
6.	O 8	54° 52	13° 14	26	2.91	18.80	20.85	—	—	—
7.	S 4	55° 21	15° 39	5	0.48	9.02	16.81	32.76	9.29	3.2
7.	(In der zugehörigen Bodenprobe kein CO ₂)				1.21	16.22	19.61	—	—	—
18.	O 11	55° 15	16° 40	43	1.52	8.06	16.35	32.11	9.02	3.4
	N 2	55° 22	4° 18	5	2.91	14.90	19.38?	—	8.22	—
28. 3 p. m.	Brunsbüttel, Hochwasser			91	2.22	7.32	15.95	31.25	9.06	3.5
	(Nach 8 tåg. Stehen in verschl. Flasche filtr.)			73	7.23	16.82	19.61	—	4.87	—
	(do. aber unfiltriert)			5	6.53	14.63	18.82	—	5.02	—
25./4. 07	O 2	54° 56	10° 6	5	4.54	34.60	26.26	—	—	—
25.	O 3	54° 36	11° 2	40 ^{1/2}	4.55	34.69	26.37	—	—	—
26.	O 5	54° 28	12° 15	0	1.2	475 mg Cl	24.00	44.1	—	2.5 u. 3.6
26.	O 6	55° 16	13° 6	—	—	—	20.69	—	—	—
26.	O 7	55° 6	13° 6	—	—	—	23.86	—	—	—
27.	O 10	54° 35	15° 30	5	5.46	16.74	20.41	37.90	—	2.7
28.	S 4	55° 21	15° 39	5	5.17	15.64	19.71	37.15	7.68	2.95
28.	O 11	55° 15	16° 40	31	4.24	22.30	22.41	—	7.06	—
29.	O 13	55° 36	20° 32	5	4.71	11.83	18.18	34.57	8.21	3.3
29.	O 12	54° 54	19° 15	5	4.96	14.79	19.43	—	8.03	—
	Pillau, Seetief, Eingang zum Haß			27	3.95	7.61	16.46	—	—	—
	(In Flasche längere Zeit gestand., unfiltr.)			5	3.82	7.52	16.24	—	—	—
	(do. filtriert)			5	3.84	7.59	16.24	—	8.80	—
	Brunsbüttel direkt a. d. Schleuse, nicht in Fahrw. (unfiltriert)			43	3.26	16.20	20.01	—	7.48	—
	(Längere Zeit in Flasche, unfiltriert)			60	5.07	13.04	18.70	—	4.75	—
	(do. filtriert)			5	3.14	7.52	16.24	31.37	9.17	3.3
	(do. filtriert)			91	4.06	17.1	20.32	—	5.00	—
	(do. filtriert)			5	3.25	7.34	16.17	—	9.04	—
	(do. filtriert)			74	4.37	13.21	18.59	—	5.70	—
	(do. filtriert)			5	3.35	7.43	16.17	31.38	9.02	3.4
	(do. filtriert)			5	3.50	6.96	16.74	—	—	—
	(do. filtriert)			5	4.52	7.02	16.74	31.72	9.16	2.9
	(do. filtriert)			104	5.70	12.41	18.42	—	3.54	—
	(do. filtriert)			0	9.1	478 mg Cl	23.42	43.93	—	3.3 u. 3.5
	(do. filtriert)			—	—	—	23.07	—	—	—
	(do. filtriert)			—	—	—	22.73	—	—	—
	(do. filtriert)			0	7.8	216 mg Cl	17.75	32.97	—	2.8 u. 4.2
	(do. filtriert)			—	—	—	16.15	—	—	—
	(do. filtriert)			—	—	—	16.9	—	—	—
	(do. filtriert)			—	—	—	16.71	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Datum	Station	N. Br.	Ö. L.	Tiefe m	Temp. ° C	Salz ‰	Alkal. cem CO ₂	Ges. CO ₂	O ₂	CO ₂ -Tension 10 ⁻³ Atm.
5./5. 07	N 1	54° 49	5° 50	5	6.66	34.58	26.39	—	—	—
6.	N 2	55° 22	4° 18	40	6.21	34.58	26.43	—	—	—
7.	N 3	56° 2	3° 16	5	6.05	34.74	26.22	—	—	—
				42	5.91	34.74	26.39	—	—	—
				5	6.55	35.12	26.39	46.49	—	1.8
8.	N 4	56° 41	2° 15	70	6.00	35.12	26.43	—	—	—
8.	N 5	57° 41	3° 10	5	6.60	35.10	26.62	—	7.59	—
				5	6.35	35.08	26.67	—	—	—
8.	N 6	58°	4° 37	60	6.12	35.08	26.79	—	—	—
				5	6.52	35.07	26.67	—	—	—
				0	7.4	184 mg Cl	0.76	1.12	—	—
				—	—	—	0.57	—	—	—
10.	N 8	58° 22	5° 31	5	6.35	32.68	25.77	—	—	—
10.	N 7	58° 8	5° 10	280	5.67	35.07	26.67	—	6.10	—
11.	N 9	57° 49	7° 24	5	6.19	33.57	26.22	—	7.34	—
				440	5.61	35.07	26.67	—	6.29	—
				5	7.37	27.79	23.75	—	7.28	—
11.	N 10	57° 31	7° 27	5	6.75	33.82	26.11	—	—	—
12.	N 11	57° 17	8°	5	6.88	34.79	26.14	—	—	—
12.	N 13	56° 45	6° 6	49	5.87	34.79	26.33	—	—	—
12.	N 14	56° 13	7° 21	5	7.83	33.82	26.22	—	—	—
13.	N 15	55° 13	7° 22	5	8.77	32.72	26.24	—	—	—
21./7. 07	O 10	54° 35	15° 30	5	12.93	7.34	16.21	—	7.09	—
				61	3.86	13.98	19.04	—	4.00	—
22.	A 64	54° 44	16° 25	5	13.74	7.47	16.44	—	—	—
23.	67	55° 23	16° 2	5	12.51	7.25	16.10	30.79	7.26	4.2
				83	4.88	16.18	19.61	40.81	3.87	—
23.	70	56° 1	15° 52	0	13.46	7.05	15.82	—	—	—
23.	71	56° 8	16° 3	5	12.63	7.10	15.76	—	—	—
24.	72	55° 58	16° 33	0	12.05	7.14	15.99	—	—	—
24.	74	55° 35	17° 15	0	13.99	7.11	14.86	—	—	—
24.	75	55° 27	17° 40	0	13.43	7.11	15.88	—	7.32	—
				74	3.96	13.30	18.59	—	4.94	—
25.	O 12	54° 54	19° 15	5	12.69	7.03	16.69	31.38	7.18	3.7
26.	A 78	55° 13	18° 56	104	5.13	12.09	18.26	39.49	2.60	—
				0	12.31	6.98	16.16	—	—	—

26.	79	55° 22	19° 28	0	12.42	7.12	16.21	—	—	—
26.	81	55° 45	20° 54	89	4.71	11.33	17.86	—	—	—
27.	Memel, Hafmündung (unfiltriert)			0	13.38	6.47	17.63	—	—	—
	do. (filtriert)			0	16.9	131 mg Cl	29.34	54.19	—	3.9 u. 4.2
	(Rückstand 0.474, gegläht 0.380)			—	—	—	28.84	—	—	—
28.	vor Memel			0	14.7	4.47	22.05	—	—	—
	"			0	13.7	6.64	17.69	—	—	—
28.	A 83	55° 59	19° 1	117	3.64	11.42	17.82	37.99	—	—
30.	89	57° 16	17° 19	5	12.79	7.07	16.04	—	—	—
30.	90	57° 6	17° 37	0	14.30	6.60	15.19	—	—	—
				0	13.22	6.87	15.60	—	—	—
30.	91	56° 54	17° 59	107	3.76	9.13	17.12	38.11	—	—
30.	92	56° 52	18° 42	0	13.50	6.80	15.60	—	—	—
3./8. 07	93	56° 53	19° 19	5	13.30	6.94	15.76	—	—	—
				162	12.89	6.85	15.65	—	—	—
3.	95	58° 57	20° 48	5	4.66	11.69	18.13	41.10	0.90	—
3.	96	57° 16	20° 4	5	13.37	7.05	16.33	—	—	—
4.	Kl 102	57° 39	21° 33	210	4.74	11.89	18.17	40.40	1.77	—
4.	101	57° 32	21° 30	5	13.17	7.02	16.60	—	—	—
4.	103	57° 40	21° 3	5	12.72	6.92	16.56	—	—	—
5.	104	57° 42	20° 38	5	13.50	6.92	16.44	—	—	—
				132	4.39	11.31	17.86	39.53	2.61	—
5.	105	57° 43	20° 13	0	13.70	7.00	16.04	—	7.12	—
				0	14.55	6.94	15.93	—	—	—
5.	106	57° 44	19° 46	133	4.52	11.22	17.69	—	2.61	—
6.	107	57° 46	19° 22	0	14.83	6.83	15.93	—	—	—
	Sotbrunnen in Slite Gotland, ca. 2 m unter			5	13.00	6.48	14.91	—	—	—
	der Erde, Wasseroberfläche grünlich-gelb,			0	10.1	41 mg Cl	58.13	127.4	—	—
	darin größere Tiere (Asseln, Würmer)									
	(Rückstand 0.563, gegläht 0.495)									
11.	Kl 108a	57° 39 ^{1/2}	18° 25	5	13.50	6.56	15.19	—	—	—
11.	109a	57° 46	17° 58	5	13.77	6.52	15.09	—	—	—
11.	110a	57° 52	17° 43	5	13.60	6.59	15.25	—	7.09	—
				166	3.90	6.49	17.24	—	2.71	—
11.	111a	57° 59 ^{1/2}	17° 24	5	13.46	6.59	15.14	—	—	—
12.	112	58° 8	17° 2	5	10.26	6.60	15.19	—	—	—
12.	93	58° 46	17° 57	5	10.01	6.45	14.86	—	—	—
12.	94	58° 42	18° 25	390	4.21	10.14	17.38	38.74	2.56	—
				5	12.66	6.17	14.69	—	—	—
13.	96	58° 36	19° 37	5	12.70	6.15	14.46	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Datum	Station	N. Br.	Ö. L.	Tiefe m	Temp. ° C	Salz ‰	Alkal. ccm CO ₂	Ges. CO ₂	O ₂	CO ₂ -Tension 10 ⁻⁴ Atm.
13.	97	58° 32	20° 13	5	12.82	6.28	14.86	—	—	—
14.	98	58° 27	20° 58	120	4.30	10.32	17.46	—	2.50	—
14.	99	58° 27	21° 26	96	13.40	6.54	15.48	—	—	—
14.	85	58° 57	21° 53	5	3.38	8.84	17.12	—	4.05	—
15.	86	59° 2	21° 5	5	13.44	6.83	16.15	—	—	—
15.	87	59° 5	20° 33	143	13.33	6.76	16.39	—	—	—
15.	88	59° 8	19° 54	5	4.24	10.23	17.29	39.09	2.18	—
15.	89	59° 17	19° 19	5	13.03	6.52	15.42	—	7.10	—
16.	90	Innerh. d. Schären Stockholm. Stockholm Hafen, Skebsbron ziemlich nahe bei Slussen. Durch Markt und Schiffe stark verunreinigt. (Rückstand 0.520, gegläht 0.417)				9.49	17.43	—	2.80	—
19.	S 4	55° 21	15° 39	5	12.77	6.31	15.12	—	—	—
20.	O 6	55° 16	13° 6	91	12.34	5.84	13.97	—	—	—
20.	O 7	55° 6	13° 6	5	12.40	5.48	13.45	—	2.99	—
21.	O 8	54° 52	13° 14	5	13.09	5.34	13.27	—	—	—
21.	O 5	54° 29	12° 17	5	15.0	184 mg Cl	8.12	—	—	—
21.	O 4	54° 10	11° 16	5	13.90	7.25	15.93	—	—	—
22.	O 3	53° 36	11° 2	5	4.92	16.51	19.82	—	—	—
22.	O 1	54° 30 ^{1/2}	10° 21	5	14.12	8.08	16.24	—	—	—
24.	O 2	54° 56	10° 6	5	14.27	7.70	16.04	—	—	—
25.	K 1	54° 51	10° 50 ^{1/2}	33	13.52	7.50	15.99	—	—	—
25.	K 2	55° 40	10° 20	46	15.34	9.70	16.90	—	—	—
				5	15.13	12.50	18.25	—	—	—
				5	14.72	16.53	19.84	—	—	—
				5	14.76	16.29	19.84	—	—	—
				5	13.72	19.00	20.85	—	—	—
				5	7.76	27.57	24.14	—	3.46	—
				5	13.45	20.52	21.25	—	—	—
				0	11.09	27.59	23.97	—	5.16	—
				22	12.99	25.10	23.01	—	—	—
				22	10.98	29.67	24.82	—	4.04	—

25.	K 3	56° 15	11° 30	0	14.17	21.61	21.60	—	—
25.	K 4	56° 30	12° 15	23	10.09	31.73	25.33	5.25	—
26.	K 5	57° 5	11° 50	31	14.35	20.01	20.85	—	—
26.	K 6	57° 5	10° 49	5	10.35	32.44	25.72	5.13	—
26.	K 7	57° 15	10° 46	0	14.09	25.32	22.90	—	—
26.	K 8	57° 35	11° 10	21	13.58	30.48	24.71	—	—
27.	K 9	57° 47	10° 40	0	13.90	30.62	24.65	—	—
	(Wasser war trübe, Sichttiefe 5 m)				13.35	31.73	25.30	5.26	—
27.	K 10	57° 44	9° 3	5	13.90	30.72	24.82	—	—
	(Am Bod. Foraminifer. u. Echinodermenstach.)				13.67	32.66	25.62	5.37	—
29.	N 9	57° 49	7° 24	42	14.00	32.65	26.64	—	—
	(Vielleicht durch etwas Boden verunreinigt)								
29.	N 10	57° 31	7° 27	5	12.82	30.05	24.36	—	—
					6.44	35.23	26.46	—	—
29.	N 11	57° 17	8°	200	13.65	30.90	24.71	—	—
30.	N 12	57°	8° 3	5	5.81	35.19	26.92	—	—
30.	N 13	56° 45	6° 6	425	13.51	30.59	24.60	—	—
31.	N 6	58°	4° 37	5	6.37	35.22	26.64	—	—
					12.80	31.50	25.05	—	—
31.	N 7	58° 8	5° 10	212	13.45	33.80	26.23	—	—
					13.12	34.61	26.18	—	—
31.	N 8	58° 22	5° 31	5	12.02	33.11	25.69	—	—
					6.48	35.22	26.67	—	—
					13.01	31.79	25.13	—	—
1./9. 07	N 16	59° 3	4° 55	5	5.79	35.16	26.62	—	—
7.	N 5	57° 41	3° 10	280	13.71	30.77	24.71	—	—
8.	N 4	56° 41	2° 15	330	5.79	35.14	26.35	—	—
8.	N 3	56° 2	3° 16	5	12.80	31.84	25.19	6.13	—
					5.80	35.14	26.53	—	—
9.	N 2	55° 22	4° 18	240	11.91	33.64	25.92	—	—
9.	N 1	54° 49	5° 50	66	7.17	35.17	26.49	—	—
9.	N 15	55° 13	7° 22	5	12.22	35.02	26.41	—	—
					6.52	35.21	26.48	—	—
					13.27	34.61	26.41	—	—
					6.69	35.14	26.53	—	—
					13.27	34.95	26.18	—	—
					14.24	34.63	26.29	—	—
					14.07	32.84	26.53	—	—

Die Erklärung ist naheliegend; während die deutschen Flüsse viel kohlensauren Kalk zuführen, bringen die schwedischen Flüsse nur sehr wenig. Ich selber fand im stark verunreinigten Stockholmer Hafen eine Alkalinität von nur 8.12 ccm CO_2 , im norwegischen Elf von Ekersund gar nur 0.76 ccm. O. HOFMANN-BANG (13) gibt folgende Werte, die ich auf Kubikzentimeter umgerechnet habe:

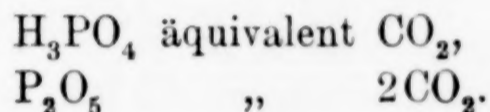
Byske-elf, Juli	3.64 ccm CO_2
Klar-elf, April	4.06 „ CO_2
Klar-elf, Oktober	3.68 „ CO_2
Ljusnan, Juni	3.99 „ CO_2
Indals-elf, Juni	5.52 „ CO_2
Fyris, April	18.49 „ CO_2
Fyris, Oktober	9.50 „ CO_2

Während die deutschen Flüsse, wie aus den Zahlen der Tabelle 1 hervorgeht, hohe Alkalinitäten besitzen, vergleiche auch den Rhein bei Köln mit 31.2 ccm. Da sich das Wasser der Ostsee aus den wenig Alkalinität führenden schwedischen Flüssen und den deutschen und russischen Flüssen mit ozeanischem Wasser mischt und die zufließende Wassermenge durch das Kattegatt mit ziemlich erheblicher Alkalinität aus der Ostsee entfernt wird, kann es hier nicht zur Sättigung mit kohlensaurem Kalk kommen. Infolgedessen wird auch in den Bodenablagerungen keiner gefunden. Ich habe einige Bodenproben untersucht mit folgenden Resultaten:

Stat. O 12	1.06% CaCO_3	A 96	1.18% CaCO_3	A 90	0.17% CaCO_3
„ A 93	0.30% CaCO_3	A 67	0.41% CaCO_3	Kl 104	0.38% CaCO_3
„ Kl 94	0.27% CaCO_3	Dicht vor Memel	1.79% CaCO_3		

In einer Reihe Proben ist außer der Alkalinität noch die Gesamtkohlensäure bestimmt worden. Man sieht gleich auf den ersten Blick den großen Unterschied zwischen den Oberflächenproben der Ostsee und den Bodenwasserproben; während in den ersten das Verhältnis von Gesamtkohlensäure zur Alkalinität stets kleiner als zwei, aber größer als eins ist, wird es in den anderen meistens höher als zwei, d. h. in den Oberflächenproben reicht die Gesamtkohlensäure nicht aus, um die Alkalinität als Bicarbonat zu binden, ist aber in größerem Maße vorhanden, als dem Monocarbonat äquivalent wäre, während in den Tiefenproben meistens mehr davon vorhanden ist, als dem Bicarbonat entsprechen würde. Gleichzeitig bemerken wir an diesen Proben, daß ein starkes Sauerstoffmanko

eingetreten ist. In der Nordsee ist ein derartiger Unterschied zwischen Boden- und Oberflächenproben nicht zu konstatieren. Bei dieser Gelegenheit will ich gleich ein Bedenken besprechen. Genau genommen ist als Alkalinität das Neutralisierungsvermögen des Meerwassers gegenüber von Säure beim Kochen bestimmt worden; damit ist aber nicht gesagt, daß die Alkalinität nicht durch Salze anderer schwacher oder flüchtiger Säuren bedingt sein könnte. Es kämen in Betracht Borsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, flüchtige organische Säuren und höhere Fettsäuren. Borsäure kommt nur in solchen Spuren im Meerwasser vor, daß sie wohl nicht berücksichtigt zu werden braucht. Kieselsäure ist maximal in einer Konzentration von 1 mg im Liter vorhanden nach E. RABEN (14), würde also durch die überschüssige Kohlensäure völlig aus dem Salze verdrängt sein, resp. ihre Dissoziation wäre vollständig zurückgedrängt; auf die spätere Rücktitration der überschüssigen Säure vermag sie auch keinen Einfluß auszuüben. Anders ist es mit der Phosphorsäure H_3PO_4 ; ihr erstes Wasserstoffatom hat eine starke Ionisierungstendenz, das zweite schon erheblich schwächer, während das dritte vernachlässigt werden darf. Es wäre demnach:



Der höchste bisher gefundene Wert für P_2O_5 ist nach einer privaten Mitteilung von Dr. RABEN 1 mg; das würde allerdings einen Fehler von 0,32 ccm CO_2 bedingen, da aber bei der Rücktitration des einen Wasserstoffion die Phosphorsäure wieder als starke Säure wirkt, so kommt bloß die Hälfte des Wertes, also 0,16 ccm, in Rechnung. Flüchtige organische Säuren sind im Meerwasser nicht vorhanden, wie aus folgender Überlegung hervorgeht. TORNOE bestimmt die durch Kochen mit überschüssiger Säure austreibbaren Mengen Säure, also CO_2 + flüchtige Säuren; nach der gasanalytischen Methode wird nur gasförmige CO_2 gefunden. Da beide Zahlen übereinstimmen, können flüchtige organische Säuren nicht vorhanden sein. Auch das Vorhandensein von nicht flüchtigen höheren organischen Säuren in nennenswerten Mengen ist nicht wahrscheinlich; nach Untersuchungen von HENZE (15) und RABEN (16) ist im Meerwasser höchstens 3 mg organischer Kohlenstoff gefunden worden. Das würde $\frac{1}{7}$ ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Ölsäure entsprechen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß nur ein Bruchteil des Kohlenstoffs auf Fettsäuren käme, denn es sind natürlich daneben auch noch andere organische Ver-

bindungen vorhanden. Wir sehen also, daß die gemessene Alkalinität wirklich fast vollständig der durch stärkere Säuren austreibbaren Kohlensäure entsprechen muß.

Anwendung der elektrolytischen Dissoziationstheorie auf die Alkalinität.

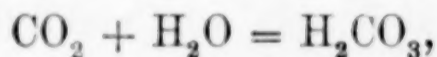
Wollen wir uns irgendwelche nähere Vorstellungen über den Zustand und die Bindungsverhältnisse von kohlensaurem Kalk und Kohlensäure im Meere bilden, so müssen wir von speziellen Theorien ausgehen; als einzige brauchbare ist zurzeit die Ionentheorie vorhanden in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetz. Die erste behauptet, daß Salze in wässriger Lösung weitgehend in ihre Ionen zerfallen sind, das zweite verlangt, daß die gegenseitige Einwirkung proportional der Konzentration erfolgt. Es sei Ac' das Säureion R das basische Ion, so verlangt die Ionentheorie:

$$Ac R = Ac' + R,$$

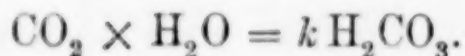
das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{Ac' \times R}{Ac R} = k,$$

wobei k eine Konstante ist und Ac' , R und $Ac R$ die Konzentrationen bedeuten. Dabei mißt man die Konzentration in Grammolekülen pro Liter, d. h. sind von einem Stoff a Gramm im Liter gelöst, dessen Molekulargewicht M ist, so ist die Konzentration $= a/M$. Leider kennen wir für starke Säuren und Basen, sowie für Salze die Konstante k nicht. Betrachten wir die Lösung von gasförmiger Kohlensäure im Wasser. Wir wissen, daß sie sich gemäß dem HENRYSchen Gesetz proportional dem Druck löst: CO_2 in Luft $= k \cdot CO_2$ in Wasser. Im Wasser geht sie mit diesem eine Reaktion ein, die von folgender Ordnung sein muß:



denn wenn mehr als ein Molekül CO_2 an der Reaktion teilnehmen würde, könnte das HENRYSche Gesetz nicht erfüllt sein. Auf die Zahl der Wassermoleküle kommt es bei geringen Konzentrationen nicht an:



Da die Konzentration des Wassers immer konstant bleibt, so erhält man:

$$\text{CO}_2 \text{ in Wasser} = k \cdot \text{H}_2\text{CO}_3,$$

mit der ersten Gleichung kombiniert:

$$\text{CO}_2 \text{ in Luft} = k \cdot \text{H}_2\text{CO}_3.$$

Diese Konstante ist aus den Löslichkeitsbestimmungen von CO_2 bekannt.

Die Konzentration der Kohlensäure H_2CO_3 im Wasser ist proportional der Konzentration der Kohlensäure in der Luft. Im Wasser dissoziiert die H_2CO_3 als schwache zweibasische Säure in zwei Stufen:

$$\begin{aligned} \text{H}^+ \cdot \text{HCO}_3' &= k_1 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3 & k_1 &= 3.04 \cdot 10^{-7} \quad (17) \\ \text{H}^+ \cdot \text{CO}_3'' &= k_2 \cdot \text{HCO}_3' & k_2 &= 1.295 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Die zweite Dissoziation beträgt den 23000sten Teil der ersten.

Kohlensaurer Kalk CaCO_3 löst sich in Wasser nur sehr schwer auf, bei Zimmertemperatur 0.0131 g, seine Konzentration beträgt mithin nur $1.31 \cdot 10^{-4}$. CaCO_3 dissoziiert im Wasser in

$$\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3'' = k \cdot \text{CaCO}_3.$$

Da in gesättigter Lösung die Konzentration von CaCO_3 konstant ist, kann man auch schreiben:

$$\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3'' = k \quad k = 28.42 \cdot 10^{-10}.$$

Bei dieser Dissoziation hat es aber nicht sein Bewenden, es erfolgt eine Reaktion der CO_3'' -Ionen mit dem Wasserstoffion des Wassers. Dafür gelten die Gleichungen:

$$\text{H}^+ \cdot \text{CO}_3'' = 1.295 \cdot 10^{-11} \cdot \text{HCO}_3',$$

$$\text{H}^+ \cdot \text{OH}' = 0.742 \cdot 10^{-14} \text{ bei } 16^\circ \text{ C.}$$

$\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3' = 1.31 \cdot 10^{-4} =$ der Konzentration des CaCO_3 ; es wird angenommen, daß fast sämtliches CaCO_3 dissoziiert ist,

$\text{OH}' = \text{HCO}_3'$, da für jedes H^+ , das zur Bildung von HCO_3' gebraucht wurde, OH zurückbleibt.

Daraus berechnet sich:

$$\text{OH}' = \text{HCO}_3' = 10.51 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{CO}_3'' = 2.6 \cdot 10^{-5}.$$

Da die Konzentration der Hydroxylionen in destilliertem Wasser bei 16° nur $0.74 \cdot 10^{-7}$ beträgt, so sehen wir, daß die Flüssigkeit

deutlich alkalisch sein muß; sie färbt sich auch mit Phenolphthalein rot. Anders wird das Bild, wenn wir kohlensauren Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser lösen; es geht dann erheblich mehr in Lösung. Da aber stets die Gleichung:

$$\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3'' = 28.42 \cdot 10^{-10}$$

erfüllt bleiben muß, so ist das nur möglich, wenn dabei die Konzentration der CO_3 -Ionen verringert wird. Das geschieht auch tatsächlich, denn die überschüssige Kohlensäure vermag Wasserstoffionen abzuspalten, die mit CO_3 -Ionen zusammentreten. Die Löslichkeit des CaCO_3 ist nach SCHLÖSING(18) bei 16°

$$x^{0.37860} = 0.92128 \cdot y.$$

x bedeutet Kohlensäuredruck in Atmosphären, y die Menge CaCO_3 in g nach Abzug von 13.1 mg, die sich in kohlensäurefreiem Wasser lösen. In gewöhnlicher Luft ist der Kohlensäuredruck $3 \cdot 10^{-4}$ Atmosphäre; demnach lösen sich in Wasser, dessen Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft entspricht:

$$63.4 \text{ mg } \text{CaCO}_3 \text{ Konzentration} = 6.34 \cdot 10^{-4},$$

also fast 5mal soviel wie in destiliertem Wasser.

CAMERON (19) findet durch direkte Versuche 64.6 mg.

Über die verschiedenen Bindungsformen von Ca und Kohlensäure erhalten wir auf Grund folgender Überlegungen Aufschluß. Ca^{++} kann bei der großen Verdünnung in erster Annäherung als nur im Ionenzustand vorhanden angenommen werden, Konzentration $= 6.34 \cdot 10^{-4}$;

$$\text{CO}_3'' = \frac{28.42 \cdot 10^{-10}}{6.34 \cdot 10^{-4}} = 4.483 \cdot 10^{-6}.$$

Noch nicht ein Prozent der Kohlensäure ist als Ion CO_3 vorhanden. Es müssen also noch, da Ca^{++} zweiwertig ist, $2 \cdot 6.3 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente Anionen vorhanden sein. Als solche kommen nur OH' und HCO_3' in Betracht. Nehmen wir an, daß die Konzentration der OH' neben HCO_3 nicht bedeutend ist, so ist $\text{HCO}_3 = 12.6 \cdot 10^{-4}$:

$$\text{H}' \cdot \text{HCO}_3'' = 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot \text{H}_2\text{CO}_3.$$

Die Konzentration von H_2CO_3 ist für 16° und $3 \cdot 10^{-4}$ Atmosphärendruck:

$$0.296 \text{ ccm} = 1.323 \cdot 10^{-5};$$

rechnen wir die Gleichung aus, so erhalten wir:

$$\text{H}' = 3.19 \cdot 10^{-9} \qquad \text{OH}' = 1.714 \cdot 10^{-6}.$$

Zu ähnlichem Resultat ohne Annahmen über OH' kommen wir aus folgenden Gleichungen:

$$\text{H} \cdot \text{HCO}_3' = k \cdot \text{H}_2\text{CO}_3 \quad k = 3.04 \cdot 10^{-7} \quad \text{H}_2\text{CO}_3 = 1.323 \cdot 10^{-5} = 0.2961 \text{ ccm},$$

$$\text{H} \cdot \text{CO}_3'' = k \cdot \text{HCO}_3' \quad k = 1.295 \cdot 10^{-11} \quad \text{CO}_3 = 4.483 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{H}^2 = \frac{3.04 \cdot 1.323 \cdot 1.295}{4.483} \cdot 10^{-17},$$

$$\text{H} = 3.41 \cdot 10^{-9}, \text{ da aber}$$

$$\text{H} \cdot \text{OH}' = 0.5475 \cdot 10^{-14}, \text{ folgt}$$

$$\text{OH}' = 1.61 \cdot 10^{-6}.$$

OH' kommt wirklich nicht in Betracht neben HCO_3' ; eine solche Lösung wirkt zwar auf Phenolphthalein nicht mehr alkalisch, wohl aber gerade auf Rosolsäure. Wasser mit kohlensaurem Kalk und Kohlensäure, von der Konzentration wie in der Luft behandelt, zeigt eine Hydroxylionenkonzentration, die der im Meerwasser gefundenen ziemlich gleich ist, für das RINGER $7.5 \cdot 10^{-9}$ H' Konzentration gefunden hat. Bei diesem Versuche haben wir gesehen, daß fast die ganze gebundene Kohlensäure in Form ihrer primären Ionen HCO_3' vorhanden ist, und zwar in einer Menge, die dem Bicarbonat beinahe äquivalent ist; dieses Verhältnis stellt sich nur ein bei schwer löslichen Carbonaten, bei denen die Konzentration des Kations nie sehr hoch werden kann. Nehmen wir aber Natriumcarbonat, dessen Konzentration wir in beliebigen Grenzen bis zu einer ziemlich hohen verändern können, so erhalten wir ein anderes Bild nach den Versuchen von CAMERON (20), der Lösungen von Natriumcarbonat mit kohlensäurehaltiger Luft behandelt hat und darin das Verhältnis des Bicarbonats zum normalen Carbonat bestimmt hat. Hier sehen wir, daß das Verhältnis der gesamten Kohlensäure zur Alkalinität (Kubikzentimeter CO_2) mit zunehmender Konzentration sinkt, oder es wird erst bei hohen Verdünnungen gleich zwei, d. h. alles Salz ist als Bicarbonat vorhanden, wie beim kohlensauren Kalk (siehe Tabelle 2).

Sind in der Lösung außer Wasser, Kohlensäure und Kalk noch andere Salze vorhanden, so werden die Verhältnisse derartig kompliziert, daß wir nur mühsam oder gar nicht mehr mit der Rechnung den Vorgängen folgen können und daß wir froh sein müssen,

Station	N. Breite	W. Länge	Tiefe m	Temp.	Alkalinität ccm CO ₂	Gesamt CO ₂ ccm	$\frac{\% O_2}{O_2 + N_2}$	CaCO ₃ % im Boden	Tension in CO ₂ im Wasser, nach Fox berechnet
52	65° 47.5'	3° 7'	3403	-1.2	26.86	50.53	32.2	45.80	2.4 · 10 ⁻⁴
51	65° 53'	7° 18'	2127	-1.1	26.77	50.53	32.7	52.82	2.5 · 10 ⁻⁴

wenn wir sie wenigstens qualitativ dem Gange nach behandeln können. CAMERON hat Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration mit atmosphärischer Luft und kohlensaurem Kalk behandelt. Er findet darin folgende Zahlen, denen ich einige Umrechnungen beigelegt habe (siehe Tabelle 3).

Wir sehen, daß in Kochsalzlösungen das Calciumcarbonat löslicher ist als in Wasser, und zwar steigt die Löslichkeit mit der NaCl-Konzentration zunächst an. Dies läßt sich leicht verstehen nach einem Prinzip von ARRHENIUS,¹ wonach Salzgemische so dissoziiert sind, als ob jedes mögliche Salz in der Gesamtkonzentration vorläge. Das will sagen: In einer Kochsalzlösung von 0.5 ist CaCO₃ 0.0013 normal gelöst; wir wissen, daß es hauptsächlich als Ca(HCO₃)₂ in Ionen oder undissoziiert oder als CaCl₂ vorliegt. Nach dem angeführten Prinzip berechnet sich die Ionenkonzentration des Calcium, als ob es als Chlorid in einer Konzentration von 0.25 vorhanden wäre; dann könnten höchstens $\frac{2}{3}$ davon als Ionen existieren, der Rest ist undissoziiertes CaCl₂. Die gleiche Betrachtung gilt für HCO₃, von dem ein Drittel als nicht dissoziiertes NaHCO₃ vorhanden ist, außerdem muß noch ein Teil Na₂CO₃ vorhanden sein. Damit nun dem Guldberg-Wagegesetz Genüge geschieht, muß in einer solchen Lösung mehr CaCO₃ in Lösung gegangen sein, als im Wasser ohne Kochsalz. In den ganz konzentrierten Lösungen von Kochsalz überwiegt wieder die aussalzende Wirkung des letzteren, so daß die Löslichkeit, nachdem sie ein Maximum durchlaufen hat, sinkt. CAMERON hat ein noch komplizierteres Gemisch untersucht in bezug auf die Lösungsfähigkeit für kohlensauen Kalk, nämlich Kochsalzlösungen, die mit Gips, das ist schwefelsaurem Kalk, gesättigt waren. Die Löslichkeit ist erheblich ge-

¹ Herr Prof. Dr. G. BREDIG-Heidelberg hat mich brieflich darauf aufmerksam gemacht, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

ringer als ohne den Gips. Dies Verhalten rührt daher, daß er von vornherein Ca-Ionen in der Flüssigkeit hatte. Dadurch mußte die Konzentration der CO_3 -Ionen herabgesetzt werden, damit das Produkt der Ionen konstant blieb; es konnte sich also nur wenig kohlensaurer Kalk lösen.

Gehen wir nun zum Meerwasser über. Hier kann das Ca mit Cl und SO_4 undissoziierte Verbindungen bilden; CO_3 und HCO_3 können sowohl mit Na wie mit Mg zusammentreten, so daß sich a priori über die Größe der Löslichkeit nichts aussagen läßt. Wir finden daher auch ein sehr überraschendes Verhalten; CaCO_3 löst sich in kohlensäurefreiem Meerwasser ebenso stark nach COHEN und RAKEN(31) wie es in Meerwasser, das mit der Atmosphäre im Gleichgewicht steht, gelöst ist. Der Befund ist unabhängig durch ANDERSON(22) bestätigt worden. Dieser findet, daß, wenn man Meerwasser mit CaCO_3 und kohlensäurefreier Luft behandelt, ebensoviel Ca in Lösung ist wie im Meerwasser. Man kann sich das nur so erklären, daß die geringe Menge der Kohlensäure als undissoziierte Na- oder Mg-Verbindung in Lösung geht, so daß sie nicht auf dem kohlensauren Kalk oder seine Ionen reagieren kann. Dabei habe ich angenommen, daß ozeanisches Wasser von ca. 35‰ Salz mit einer Alkalinität von 26.8 ccm CO_2 wirklich an kohlensaurem Kalk gesättigt ist. Die Annahme gründet sich auf die Analysen der Norske Nordhavsexpedition(23); dort finden sich in Bodenwasserproben, deren Gehalt an Gasen, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure durchaus den Oberflächenproben entspricht und die über Bodenablagerungen von hohem Kalkcarbonatgehalt geschöpft sind, ebenso hohe Alkalinitäten wie an der Oberfläche, sowohl von TORNOE als von mir in der Nordsee gefunden worden sind. Eine Untersättigung ist wohl nicht denkbar, eher wäre eine geringe Übersättigung möglich. (Tabelle, S. 144).

Über die Konzentrations- und Bindungsverhältnisse von Ca, CO_3 , HCO_3 , H_2CO_3 , H und OH in ozeanischem Wasser von 16° C kommen wir zu folgender Vorstellung, wobei die unbewiesene Annahme gemacht ist, daß durch den Salzgehalt die Dissoziationskonstanten nicht wesentlich verändert worden sind. Das Wasser hat eine Alkalinität von 26.86 ccm CO_2 ; dem entspricht nach Fox ein Gesamtkohlensäuregehalt bei einer CO_2 -Spannung von 0.0003 Atm. von 48.35 ccm; Konzentration = $2.16 \cdot 10^{-3}$. Davon sind als

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ gelöst } 0.256 \text{ ccm} \text{ Konzentration } &= 1.144 \cdot 10^{-5}, \\ \text{es gilt } \text{H} \cdot \text{HCO}_3' &= 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot \text{H}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

Nach RINGER ist H^+ -Konzentration $= 0.75 \cdot 10^{-8}$, OH^- demnach $= 0.73 \cdot 10^{-6}$, da $H^+ \cdot OH^- = 0.74^2 \cdot 10^{-14}$, Konzentration $HCO_3^- = 4.636 \cdot 10^{-4}$.

Demnach sind $\frac{4}{5}$ der Kohlensäure als nicht dissoziierte Verbindungen da,

$$\begin{aligned} H^+ \cdot CO_3^{--} &= 1.295 \cdot 10^{-11} \cdot HCO_3^-, \\ \text{Konzentration } CO_3^{--} &= 8 \cdot 10^{-7}, \\ Ca^{++} \cdot CO_3^{--} &= 28.42 \cdot 10^{-10}, \\ Ca^{++}\text{-Konzentration} &= 3.55 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

In Meerwasser von 35‰ ist die gesamte Konzentration von Ca als Verbindungen und Ionen $= 10.46 \cdot 10^{-3} = 0.4194$ g im Liter, also ist nur der dritte Teil in Form von Ionen vorhanden. Auf gänzlich verschiedenem Wege kommen wir zur selben Zahl für die Ca^{++} -Ionen. Nach dem oben angeführten Prinzip von ARRHENIUS müssen wir die Ca-Dissoziation berechnen, als ob $CaCl_2$ in $\frac{1}{4}$ -norm. Lösung vorhanden wäre. Das ergibt, daß 60% Ca in Ionenform vorhanden sein kann nach der elektrischen Leitfähigkeit, der Rest ist mit Cl zu nicht dissoziiertem Salz verbunden. Diese 60% reagieren aber noch mit dem Sulfation, das in ungefähr $\frac{1}{40}$ -norm. Konzentration vorhanden ist; $MgSO_4$ ist in dieser Verdünnung zu 50% dissoziiert. Für $CaSO_4$ kann man die gleiche Dissoziation annehmen (24); demnach sind von Ca-Salzen im ganzen 30% als Ionen vorhanden, was mit dem oben errechneten Resultat gut übereinstimmt. Wenn wir die Rechnung umgekehrt ausführten und von dem elektrolytisch ermittelten Ca^{++} -Ionengehalt ausgehen, müssen wir eine Zahl finden, die mit RINGERS H^+ -Konzentration gleich ist.

Das Meerwasser ist schwach alkalisch, die Konzentration der Hydroxylionen ist ganz wenig stärker als am Neutralpunkt, wo sie $0.74 \cdot 10^{-7}$ bei 16° beträgt. Fragen wir uns, wann kann Meerwasser neutral werden, so finden wir die Antwort leicht aus obigen Rechnungen. Der Neutralpunkt ist dadurch charakterisiert, daß $H^+ = OH^- = 0.74 \cdot 10^{-7}$ wird:

$$\begin{aligned} H^+ \cdot HCO_3^- &= 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot H_2CO_3 \\ H^+ \cdot CO_3^{--} &= 1.295 \cdot 10^{-11} \cdot HCO_3^- \end{aligned}$$

Elimination von HCO_3^- gibt $\frac{H^2 \cdot CO_3^{--}}{1.295 \cdot 10^{-11} \cdot 3.04 \cdot 10^{-7}} = H_2CO_3$.

H^2 ist $= 0.74^2 \cdot 10^{-14}$, in der Gleichung fehlt uns zur Berechnung nur noch die GröÙe der CO_3^{--} -Ionen. Bei geringer Änderung der Kohlen-

säurespannung verändert sich im Meerwasser die Löslichkeit von CaCO_3 nicht wesentlich und die Konzentration der Ca^{++} -Ionen ist nur abhängig von der Salzkonzentration, also für ozeanisches Wasser gleich konstant zu setzen. Da wir die Gleichung haben:

$$\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3'' = 28.42 \cdot 10^{-10},$$

so muß auch CO_3'' konstant sein $= 8 \cdot 10^{-7}$, wie oben berechnet. Für die Konzentration von

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ finden wir } 1.114 \cdot 10^{-3} = 24.93 \text{ ccm im Liter,}$$

d. h. Meerwasser kann erst bei einer Konzentration von 25 ccm freier Kohlensäure im Liter neutral werden, entsprechend einer CO_2 -Tension von 0.03 Atmosphären, also einer Spannung, die 100mal so groß ist wie die der Luft. Wird aber die Löslichkeit von kohlen-saurem Kalk durch eine derartig starke Spannungserhöhung vermehrt, so kann der Neutralpunkt erst bei noch höherer Spannung liegen, wenn CaCO_3 im Boden vorliegt. Derartiger Überschufs von Kohlensäure ist aber im Meerwasser nirgends bekannt. Die überschüssige Kohlensäure im Meerwasser entsteht infolge von Oxydation organischer Stoffe durch den vorhandenen gelösten Luftsauerstoff; für jeden Kubikzentimeter verschwindenden Sauerstoff erscheint ca. 1 ccm Kohlensäure. Infolgedessen können höchstens 10 ccm Kohlensäure im Überschufs sein, abgesehen von Stellen, die es vielleicht im Schwarzen Meer gibt, wo der Sauerstoff der Sulfate mit zur Oxydation verwendet werden kann. Tatsächlich sind aus dem Ozean auch keine höheren Kohlensäurekonzentrationen bekannt, und wenn es wirklich Stellen gibt, wo durch Kohlensäurequellen der Gehalt an CO_2 gesteigert ist, so hat man sie bis jetzt noch nicht gefunden. Wir kommen demnach zum Schluss:

Meerwasser hat stets eine etwas höhere Hydroxylionenkonzentration, als dem Neutralpunkt entspricht.

Bei den bisherigen Überlegungen sind wir mit der elektrolitischen Dissoziationstheorie von Annahmen ausgegangen, die zwar in der Wissenschaft von großem Nutzen gewesen sind, doch aber stets hypothetisch bleiben. Es gibt jedoch eine andere Form von Betrachtungen der chemischen Gebilde, die sich auch als überaus fruchtbar erwiesen hat, und die keine speziellen Hypothesen braucht, die Grundlage dafür bietet die Phasenregel von W. GIBBS. Wasser, kohlensaurer Kalk und Kohlensäure ist ein System aus drei Bestandteilen. OSTWALD (25) drückt die Phasenregel folgendermaßen aus:

Ist n die Anzahl der Bestandteile des Systems, P die der Phasen und F die der Freiheitsgrade, so ist:

$$n + 2 = P + F.$$

Die um 2 vermehrte Zahl der Bestandteile ist gleich der Summe der Zahl der Phasen und Freiheitsgrade. Bei drei Bestandteilen können also höchstens fünf Phasen zu gleicher Zeit existieren. Das Verschwinden einer Phase bedeutet das Gewinnen einer Freiheit.

Verlangen wir, daß die feste, die flüssige und die Gasphase im Gleichgewicht stehen sollen, so haben wir noch zwei Freiheitsgrade zur Verfügung. Als solche wählen wir zweckmäfsig die Temperatur und die Kohlensäurespannung des Gasraumes. Dadurch ist gleichzeitig der Gehalt an Gesamtkohlensäure in der Flüssigkeit und die CaCO_3 -Konzentration festgelegt. Wählen wir als Veränderliche die Temperatur und die Konzentration der Kohlensäure in der Flüssigkeit, so ist die CO_2 -Spannung festgelegt; nehmen wir CaCO_3 und CO_2 -Konzentration der Flüssigkeit, so ist die Temperatur und Tension definiert. Kurz, sämtliche Eigenschaften lassen sich als Funktionen von zwei Variabeln darstellen. Die Wahl derselben hängt davon ab, welche sich am leichtesten und genauesten bestimmen lassen; außerdem wird man solche wählen, bei deren Änderung die andern Eigenschaften die größten Änderungen erleiden; in fast allen Fällen wird man die Temperatur als eine der Variabeln nehmen. Sollen nur Flüssigkeit und Dampfphase nebeneinander existieren, so haben wir drei Freiheitsgrade, z. B. Temperatur, Konzentration von CaCO_3 und CO_2 -Tension oder ihre Konzentration in der Flüssigkeit. Ich weifs nicht, ob sich flüssige Kohlensäure und Wasser in allen Verhältnissen miteinander mischen; sollte es nicht der Fall sein, so kann auch ein System existieren, bei dem zwei flüssige Phasen nebeneinander vorhanden sind, eine wässerige und eine kohlensäurige, allerdings ist das System nur bei hohem Drucke existenzfähig. Suchen wir nach den nonvarianten Punkten, so sind sie dadurch charakterisiert, daß fünf Phasen nebeneinander bestehen, z. B. festes CaCO_3 , feste CO_2 , flüssige CO_2 , Eis und ein Gasraum mit CO_2 und Wasserdampf. Der Punkt mufs unter -80° liegen, oder festes CaCO_3 , flüssige CO_2 , Wasser und Eis und Gasraum. Die beiden flüssigen Phasen haben natürlich mehr oder weniger von allen Bestandteilen gelöst; außerdem ist zu bedenken, daß das System nicht möglich ist, wenn sich Wasser und flüssige Kohlensäure in allen Verhältnissen mischen.

Das Verhalten des Systems CaCO_3 , Wasser CO_2 , kompliziert sich noch dadurch, daß festes CaCO_3 in verschiedenen Modifikationen bekannt ist: Calcit rhomboedrisch, spez. Gew. 2.71—2.72, Aragonit orthorombisch, spez. Gew. ca. 2.94, und $\text{CaCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, spez. Gew. 1.78 (26). A. KELLY glaubt noch in Muschelschalen den Konchit, A. LACROIX den Ktypeit in den heißen Quellen von Hammam Meskoutine (Algier) festgestellt zu haben; doch meint F. W. CLARKE, daß es BRAUNS und VATER gelungen ist, den Nachweis zu führen, daß diese beiden identisch mit Aragonit sind. Auf alle Fälle müssen wir mit mindestens drei festen krystallinischen Modifikationen rechnen. Verschiedene Modifikationen haben in einer Flüssigkeit verschiedene Löslichkeiten; nur bei einer Temperatur, bei der die Löslichkeiten gleich werden, können zwei feste Phasen desselben Körpers mit der Flüssigkeit und untereinander im Gleichgewicht sein, sonst muß sich die leichter lösliche Modifikation auflösen, und die schwerlösliche scheidet sich ab, bis nur noch diese vorhanden ist, vorausgesetzt, daß auch die Gasphase zugegen ist; ist diese ausgeschlossen, so ist eine Veränderliche willkürlich anzunehmen, vielleicht ist als solche der Druck geeignet. Im allgemeinen ist Calcit schwerer löslich als Aragonit, Calcit ist demnach die beständige Modifikation; über die Löslichkeit der krystallwasserhaltigen Form ist nichts bekannt, PELOUZE behauptet, sie immer bei Temperaturen unter 2° erhalten zu haben.

In der eben entwickelten Betrachtungsweise stellt sich das Verhalten von Meerwasser, kohlensaurem Kalk und Kohlensäure wie folgt dar, wobei ich sehr niedrige Temperaturen wegen des Auftretens von neuen festen Phasen, wie Na_2SO_4 (27), nicht berücksichtige. Im allgemeinen muß man den Ozean als gesättigt mit CaCO_3 annehmen, denn im Weltmeer wird an vielen Stellen dauernd CaCO_3 abgesetzt, und die Alkalinität zeigt an diesen nicht höheren Gehalt als an anderen Orten. Durch die Flüsse wird jährlich nach KRÜMMEL $\frac{1}{39000}$ (28) des im Meerwasser schon vorhandenen Kalkcarbonats zugeführt, die gleiche Menge muß also irgendwo am Boden abgelagert werden. Die Ablagerung geschieht wohl meist auf biologischem Wege, d. h. Organismen nehmen den überschüssigen gelösten CaCO_3 auf und lagern ihn nach ihrem Tode in Form von Gehäusen und Skeletten am Meeresboden ab. Auf chemisch-physikalischem Wege muß Calciumcarbonat zur Ablagerung kommen, wo Konzentrationserhöhung, sei es durch Verdunsten, sei es durch Ausfrieren, stattfindet und die biologischen Vorgänge nicht stark genug

sind, den überschüssigen kohlensauren Kalk aufzunehmen. Er kommt zunächst mit den Flüssen gelöst in die See, gleichzeitig bringen sie das Material, das von der Erosion stammt, mit, dies setzt sich zunächst ab, so daß im Bodensediment nur wenig CaCO_3 vorhanden ist, mit größerer Tiefe und Landentfernung tritt das übrige chersogene Material mehr und mehr zurück, und es kommt nun zur Ablagerung von mehr oder weniger verunreinigtem kohlensauren Kalk. Dieser kommt als Calcit und Aragonit vor. Die Globigerinen lagern z. B. Calcit ab in ihren Schalen, die Pteropoden Aragonit, ein sehr merkwürdiges Verhalten, da Globigerinen und Pteropoden, wie mir Herr Prof. Dr. C. APSTEIN freundlichst privatim mitteilte, häufig gemeinsam im Plankton auftreten. In den Ablagerungen jedoch macht sich der chemische Unterschied bemerkbar; Aragonit ist die unbeständigere Form, die auch in geologischen Sedimenten nicht auftritt (siehe CLARKE l. c.). Aragonit kommt daher nur auf flacheren Stellen vor, wo die leeren Schalen keinen langen Sinkweg zurückzulegen hatten, auch sind die Pteropodenschalen nur in den obersten Schichten des Boden zahlreich und wohlerhalten, wie mir Herr Prof. LOHMANN freundlichst von den Azoren mitgeteilt hat. Die Erklärung dafür, daß über großen Tiefen, mehr als 6000 m, kein kohlensaurer Kalk abgesetzt wird, ist schwer zu liefern. Die eine Möglichkeit ist, daß aller überschüssiger Kalk schon abgelagert ist, ehe das Wasser diese Tiefen erreicht hat. Eine andere Möglichkeit bietet folgende Überlegung. Aragonit ist unter gewöhnlichen Verhältnissen die unbeständigere Form, es hat eine größere Löslichkeit als Calcit. Da der erstere die dichtere Form ist, muß er bei irgendeinem höheren Druck (in der Tiefe ist die Gasphase nicht vorhanden, also bleibt noch eine Variationsmöglichkeit) die beständige Form werden, d. h. die Löslichkeit des Calcit muß bei höherem Druck größer werden als die des Aragonits; nehmen wir an, daß dieser Druck bei 5000 m liegt, dann hat der Calcit beim weiteren Sinken die Möglichkeit, sich aufzulösen. Allerdings müßten dann die tieferen Schichten eine höhere Alkalinität aufweisen; leider liegen noch keine sicheren Analysen dafür vor, da die Challengerproben zu lange in Glasflaschen aufbewahrt worden sind; allerdings scheinen sie auf eine etwas stärkere Alkalinität hinzudeuten. Übrigens braucht diese Erhöhung nicht in den Bereich der analytischen Meßbarkeit zu fallen. In den tieferen Schichten scheint eine lebhafte Bewegung des Wassers zu herrschen, wie aus dem relativ hohen Sauerstoffgehalt hervorgeht. Wenn das Wasser nach

kurzer Zeit wieder auf höher gelegenen Boden befördert wird, hat es hier Gelegenheit, seinen Kalküberschufs abzulagern. Diese Beständigkeitsunterschiede erklären auch die Befunde der chemischen Untersuchungen von IRVINE und JOUNG (29) und ANDERSON. Zunächst ist die Löslichkeit von CaCO_3 verschieden im Meerwasser, je nachdem ob man von Kalkspat, Muschelschalen, amorphen kohlensaurem Kalk oder äußerst fein gepulvertem Material ausgeht. Nach einer gewissen Zeit aber wird die Löslichkeit gleich, d. h. es stellt sich die der beständigsten festen Form, des Calcits, ein. An der Meeresoberfläche handelt es sich um die Gleichgewichte zwischen entweder fester, flüssiger und gasförmiger Phase, oder nur zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Da die Flüsse andauernd kohlensauren Kalk ins Meer führen, wird es sich meistens um das dreiphasige Gleichgewicht handeln und nur an wenigen Stellen um das zweiphasige. Übrigens ist der Unterschied der Betrachtungsweise nur gering, da wir, wenn die feste Phase nicht zugegen ist, statt dessen eine Bestimmungsgröfse mehr wählen können, und als solche bietet sich am besten die CaCO_3 -Konzentration = Alkalinität im Wasser. Beim Gefrierpunkt des Seewassers tritt Eis als zweite feste Phase auf, das Gleichgewicht wird dann durch eine willkürlich gewählte Gröfse, sei es Temperatur, sei es CO_2 -Konzentration oder CO_2 -Spannung bestimmt. Da Meerwasser meist an CaCO_3 gesättigt ist, muß sich beim Gefrieren stets dieser Körper ausscheiden; gleichzeitig tritt die äquivalente Menge CO_2 in Gasform aus, so daß in Gegenden, wo ozeanisches Wasser gefriert, eine Anreicherung der Atmosphäre an CO_2 stattfinden muß. Beim zweiphasischen Gleichgewicht stehen drei Freiheitsgrade zur Verfügung. Einer davon ist die Temperatur, weil sie sich am genauesten und leichtesten bestimmen läßt und auch sonst zur ozeanographischen und biologischen Charakteristik des Wassers erforderlich ist. Als zweiten würde ich die Alkalinität wählen, weil sie sich leicht und verhältnismäßig genau an Bord messen läßt. Über die dritte Gröfse könnte man eher diskutieren, entweder nimmt man die Gesamtkonzentration an CO_2 im Wasser oder ihre Tension. Die Gesamtkonzentration an Bord zu bestimmen, halte ich nicht für zweckmäßig; es würde besser sein, die Analyse nachträglich an geeignet konservierten Proben auszuführen, dann kann man wohl eine Genauigkeit von 1% erwarten. KROGH (30) hat in seiner interessanten Arbeit die Tension der CO_2 an Bord mit großer Genauigkeit gemessen. Welche Gröfse man wählt, kann also leicht der persönlichen Willkür überlassen bleiben, da man mit

Hilfe der Tabellen von Fox die anderen berechnen kann. So hat Krogh die Tension des Meerwassers bei Grönland zu ca. $2 \cdot 10^{-4}$

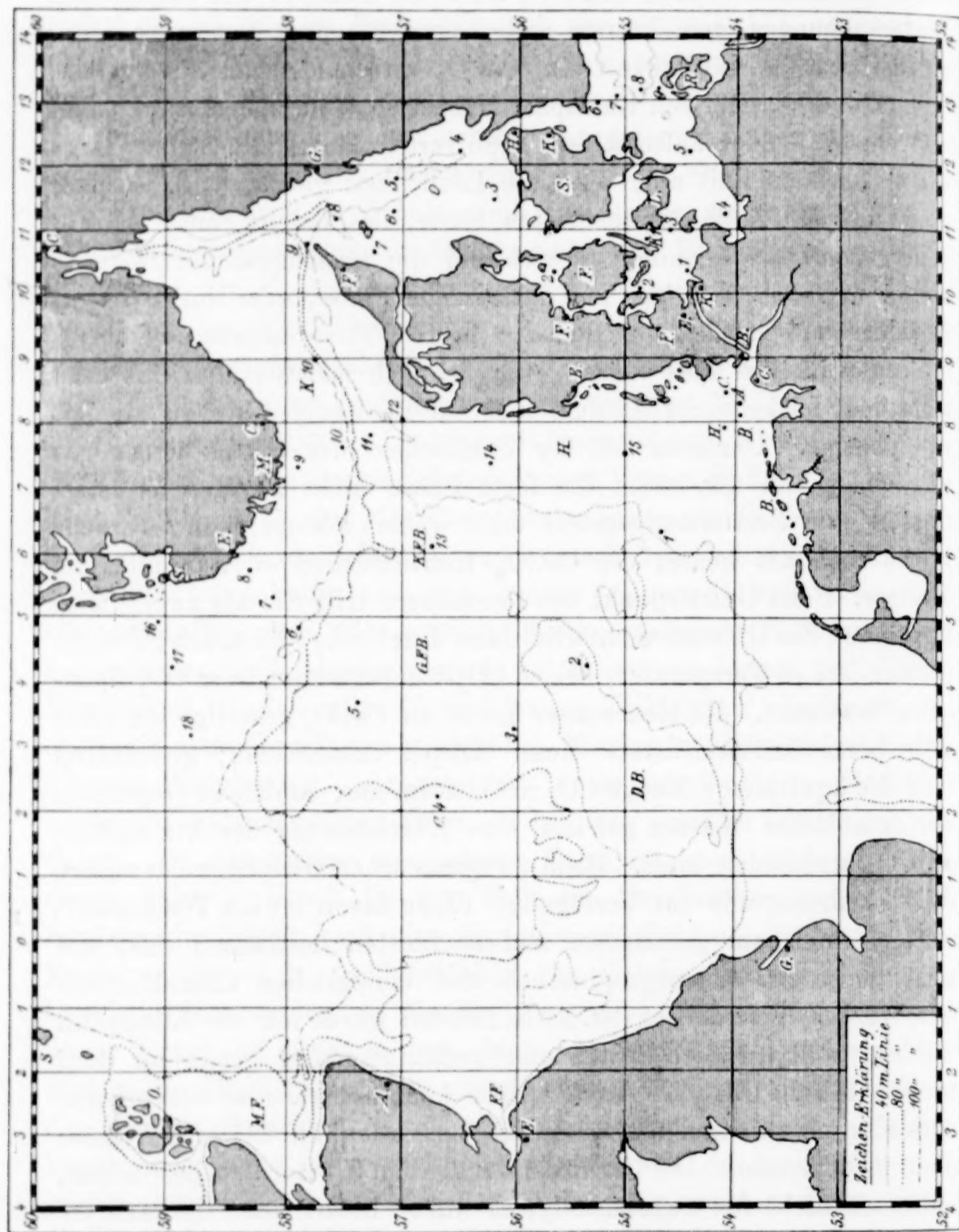


Fig. 1.

bestimmt. Ich habe aus Alkalinität und Gesamtkohlensäure ungefähr die gleiche Zahl für die Nordsee gefunden. In diesen Gegenden muß also das Meer aus einer Atmosphäre mit $3 \cdot 10^{-4}$ Kohlensäure diese absorbieren. Für die Wahl der Bestimmungsgrößen ist aber

nicht nur ihre leichte Meßbarkeit maßgebend, sondern auch der Umstand, daß für geringe Änderung derselben sich andere Eigenschaften möglichst weitgehend ändern. Von hervorragenden Biologen (LOEB) wird nun darauf hingewiesen, daß die Hydroxylionenkonzentration derartig ist, daß eine kleine Änderung eine große in den

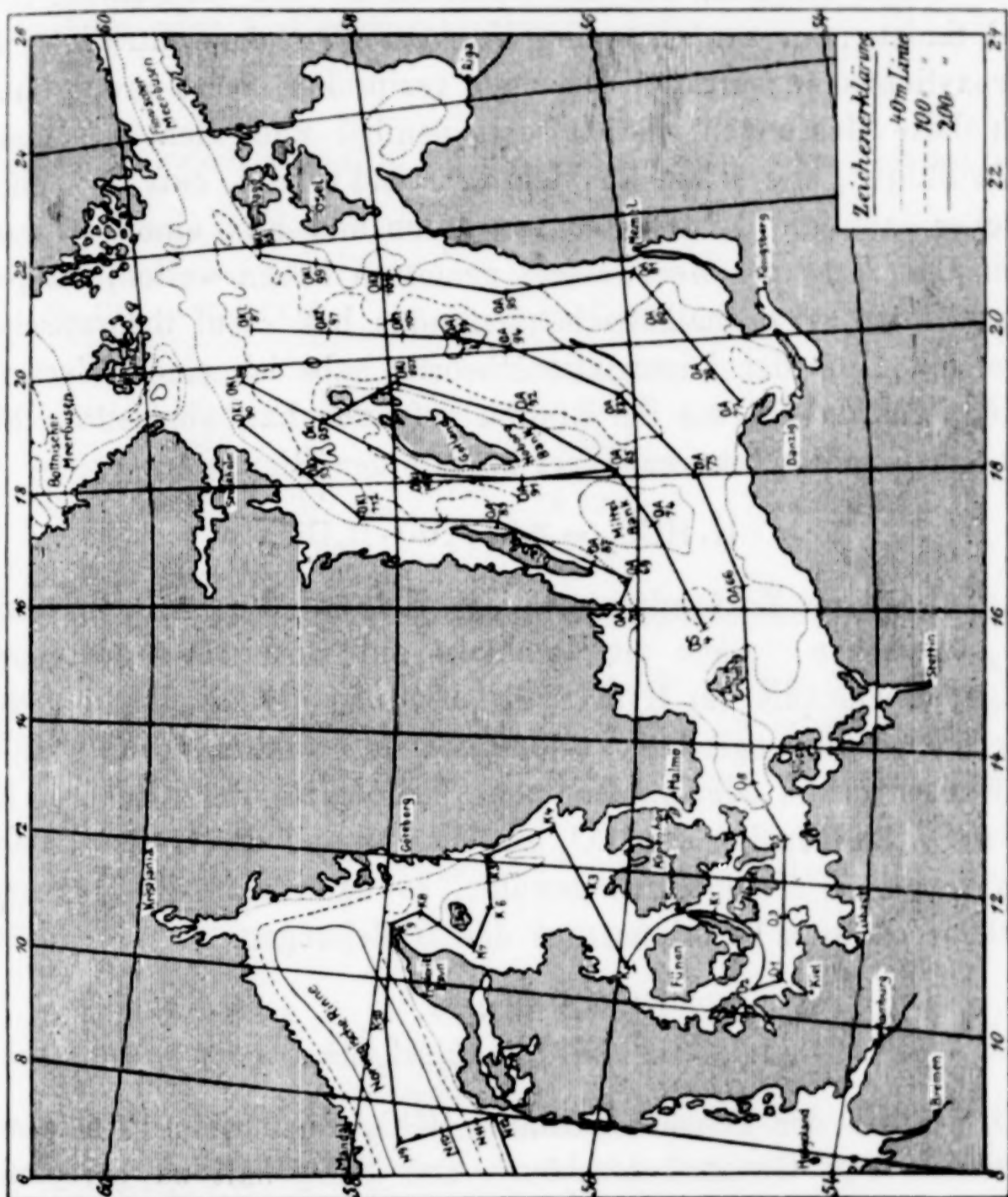


Fig. 2.

biologischen Verhältnissen bewirkt. Da im Meerwasser die Hydroxylionenkonzentration abhängig ist von CaCO_3 -Gehalt, Temperatur und Gesamtkohlensäurekonzentration oder CO_2 -Tension, so ist bloß die Frage zu stellen: kann ich die Hydroxylmenge genau genug messen, um diese Größe statt einer der anderen als willkürlich zu wählenden zu nehmen. Die Hydroxylionenkonzentration ist eine äußerst geringe; es gibt verschiedene Wege, um sie zu messen. Nach SALM gibt die färbende Wirkung auf verschiedene Indikatoren einen Aufschluß; dabei muß man zufrieden sein, wenn man die

richtige negative Potenz von 10 erhält; diese Methode bietet also vorläufig keine Aussichten. Eine zweite Methode ist die Messung der E.M.K. einer Gaselektrode. Füllt man sie mit Sauerstoff, was zur direkten Messung des Hydroxyls notwendig ist, so leiden die Messungen unter dem Übelstand, daß sie sehr ungenau sind. Bessere Werte erhält RINGER, der die Gaselektrode mit Wasserstoff füllt; dabei findet man zunächst die Wasserstoffionenkonzentration, die Hydroxylionenkonzentration ist dem reziproken Wert proportional. Auch diese Messungen sind äußerst penibel und nicht in Massen durchzuführen, wie schon aus dem Umstand erhellt, daß vorzügliche Forscher, wie die Mitarbeiter von LOEB und FOX einen schwachsauren Charakter des Meerwassers gemessen haben wollen, während RINGER einen schwachalkalischen gefunden hat. Auf theoretischem Wege, mit Hilfe der Dissoziationstheorie, habe ich einen Wert von der Größenordnung, wie ihn RINGER gefunden hat, abgeleitet. FOX leitet einen schwachsauren Wert ab aus der Gleichung:

$$\text{H} \cdot \text{HCO}_3 = 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot \text{H}_2\text{CO}_3.$$

Er hat dabei die Zurückdrängung der H-Ionen durch überschüssige HCO_3 übersehen. Auch die Reaktion auf Rosolsäure deutet auf geringen Überschufs des Hydroxyls. Nach meiner Meinung sind vorläufig auch die biologischen Verhältnisse als Funktionen von CaCO_3 -, CO_2 -Konzentration oder Tension und Temperatur darzustellen. Hat man z. B. die Tension der CO_2 im Wasser und die Gesamtkohlensäure neben der Temperatur gewählt, so kann man die Hydroxylionenkonzentration berechnen aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{H} \cdot \text{OH} &= k_1, \\ \text{H} \cdot \text{HCO}_3' &= k_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

H_2CO_3 ist aus der Tension bekannt, HCO_3' nach dem Prinzip von ARRHENIUS aus Gesamtkohlensäure und Salzgehalt zu berechnen. k_1 und k_2 sind die Dissoziationskonstanten von Wasser resp. Kohlensäure.

Zusammenfassung.

1. Es wird die auf dem „Poseidon“ benutzte Methode zur Bestimmung der Alkalinität beschrieben.
2. Die in Nord- und Ostsee gefundenen Werte der Alkalinität werden in Kubikzentimetern CO_2 angegeben.
3. Mit Hilfe der Ionentheorie wird die Hydroxylionenkonzentration im Meerwasser gefunden; sie ist etwas größer als dem

Neutralpunkt entspricht. Nur $\frac{1}{3}$ des Kalkes und $\frac{1}{5}$ der Kohlensäure sind als Ionen vorhanden.

4. Es wird nachgewiesen, daß alle Eigenschaften des Meerwassers, die sich von der Alkalinität ableiten, sich auf 2—3 Veränderliche, je nach der vorliegenden Phasenanzahl zurückführen lassen; als solche sind die besten Temperatur, Alkalinität, Gesamtkohlensäure oder Kohlensäureretension.

Tabelle 2.

Gleichgewicht zwischen Na_2CO_3 , NaHCO_3 und atmosphärischer Luft bei 25° C nach CAMERON.

Salzmenge g im Liter $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	Na_2CO_3 g im Liter	NaHCO_3 g im Liter
0.3555	0.0203	0.3352
1.1053	0.1505	0.9548
4.0443	1.1041	2.9402
14.6558	7.0212	7.6346
56.3982	29.8223	26.5759

Daraus berechnet sich:

Alkalinität mg CO_2	Gesamt CO_2 gebunden als Carbonat und Bicarbonat mg	Gesamt CO_2 Alkalinität	mg OH y bei Fox	ccm CO_2 x—a bei Fox	mg OH ccm CO_2
96.2	184.0	1.91	74.3	93.6	0.793
312.5	562.5	1.80	241.3	286.3	0.843
1228	1998	1.63	947.9	1015	0.934
4915	6915	1.41	3794	3519	1.078
19340	26300	1.36	14930	13390	1.115

Tabelle 3.

Löslichkeit von kohlensaurem Kalk in Kochsalzlösungen im Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft 25° C.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ g im Liter	NaCl g im Liter	CaCO_3 aus I ber. mg im Liter	Alkalinität ccm CO_2	Alkalinität mg OH
0.1046	0.000	64.6	14.46	21.95
0.1770	9.72	109.3	24.48	37.15
0.2051	21.01	126.7	28.37	43.04
0.2152	30.03	132.9	29.77	45.15
0.2252	50.62	139.1	31.16	47.26
0.2212	69.37	136.7	30.60	46.41
0.2172	98.40	134.2	30.04	45.58
0.1971	147.4	121.7	27.27	41.36
0.1569	234.5	96.9	21.70	32.93
0.1227	262.3	75.8	16.97	25.74

Literaturangaben.

- (1) v. BIBRA, *Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm.* **77**, 90.
- (2) GUIGNET und A. TELLES, *Compt. rend.* **83**, 920.
- (3) Den Norske Nordhavsexpedition 1876—78. Bd. 1, S. 27.
- (4) Report of the Exploring voyage of H. M. S. CHALLENGER. Scientific Results Physics and Chemistry, Vol. I.
- (5) SALM, *Zeitschr. phys. Chem.* **57**, 471.
- (6) W. RINGER, Verhandelingen Uit Het Rijksinstitut voor Het Onderzoek Der Zee. II. Teil, 1907/8, 3.
- (7) KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER, *Wied. Ann. d. Phys.* **53** (1894), 231.
- (8) PETTERSSON, *Scott. Geograph. Mag.* 1894, p. 295.
- (9) O. KRÜMMEL, *Handbuch der Ozeanographie* 1907, Bd. 1, S. 305.
- (10) CHAS. J. J. FOX, Publication de circonstance du Conseil Permanent International pour l'exploitation de la Mer. No. 44, p. 14.
- (11) KJELDAHL, *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 366.
- (12) KRAUCH, Prüfung der chemischen Reagentien.
- (13) O. HOFMANN-BANG, *Bull. Geol. Inst. Upsala*, Vol. 6, p. 101. Zitiert nach F. W. CLARKE, *The Data of Geochemistry*, p. 81.
- (14) E. RABEN, *Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, Abt. Kiel, Bd. 8, S. 81 und 277.
- (15) HENZE, *Pflügers Archiv* **123**, 487.
- (16) E. RABEN, *Wissensch. Meeresuntersuch.*, Abt. Kiel, Bd. 11, S. 111.
- (17) BODLÄNDER, Über die Löslichkeit der Erdalkalicarbonate in kohlen-säurehaltigem Wasser. *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 23.
- (18) SCHLOESING, *Compt. rend.* **74**, 1552; **75**, 70.
- (19) F. K. CAMERON, *Journ. phys. Chem.* **6**, 50.
- (20) F. K. CAMERON, Equilibrium between Carbonates and Bicarbonates in Aqueous Solution. *Journ. phys. Chem.* **5**, 537.
- (21) ABEGG, *Handbuch der anorg. Chemie*, Bd. II 1, S. 305.
- (22) ANDERSON, *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **16**, 319.
- (23) Den Norske Nordhavsexpedition, Bd. I u. IX.
- (24) OSTWALD, *Handbuch d. allgem. Chemie*, Bd. II 1, S. 757 u. 761.
- (25) OSTWALD, *Handbuch d. allgem. Chemie*, Bd. II 2, S. 299 u. 301.
- (26) CLARKE, *The Data of Geochemistry*, S. 473.
- (27) W. RINGER, *Verhandelingen uit het Rijksinsitut voor het Onderzoek Der Zee*. I. Teil, 1906 III.
- (28) *Handbuch der Ozeanographie*, Bd. 1, S. 228.
- (29) *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **15**, 316.
- (30) A. KROGH, *Meddelelser om Grönland*, Heft 26, S. 333.
- (31) COHEN und RAKEN, *Verslagen en Mededeelingen*. Afd. Natuurkunde. Kon. Academie van Wetenschappen, IX, 1901, S. 28—31.

Kiel, *Laboratorium für internationale Meeresforschung*.

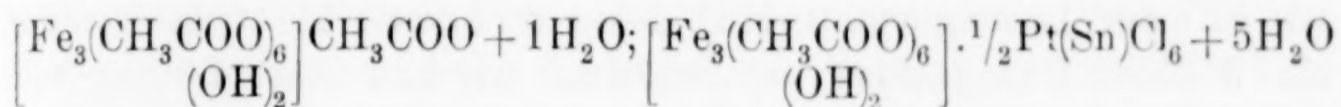
Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1910.

Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid, sowie über die „basische Fällung.“

Von

R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN.

Wie wir vor einiger Zeit¹ fanden, befinden sich in der roten Lösung von Ferrihydroxyd in überschüssigem Eisessig Acetate einer Hexaacetatotriferribase;² es gelang uns, aus dieser Lösung ein Monoacetat, ein Chlorostannat, ein Chloroplatinat und ein Nitrat der genannten Base in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Dem Acetat und dem Chloroplatinat bzw. Chlorostannat kommen folgende Formeln zu:

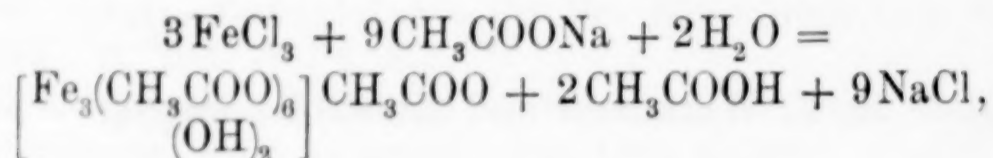


Wir haben nun nachgewiesen, daß in der roten Lösung, die man durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Alkaliacetatlösung erhält, auch die Hexaacetatotriferribase enthalten ist, daß also die Bildung dieser Base der bekannten Essigsäurereaktion zugrunde liegt. Fügt man nämlich Natriumplatinchlorid zu einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid (1 Mol.) und Natriumacetat (3 Mol.), so scheidet sich sogleich das obige orangerote Chloroplatinat in reichlicher Ausbeute und sehr schön krystallisiert aus. Setzt man eine genügende Menge Natriumchloroplatinat hinzu, so wird die ursprünglich tiefrote Lösung fast völlig entfärbt. Obgleich die Hexaacetatotriferribase drei Hydroxylgruppen enthält, tritt sie, wie die ihr entsprechende Chromibase, doch vorwiegend einsäurig auf, wie z. B. in allen oben genannten Salzen. Zwar hatten wir früher das Biacetat der Base erhalten, aber nur durch längeres Erhitzen

¹ Über Salze einer Acetatoferribase und zweier Chromiferribasen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3881.

² Diese Ferribase ist durchaus analog der früher von uns und A. WERNER beobachteten grünen Hexaacetatotrichromibase, die zur Bildung einer großen Anzahl sehr beständiger, gut krystallisierter Salze befähigt ist; siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 2997.

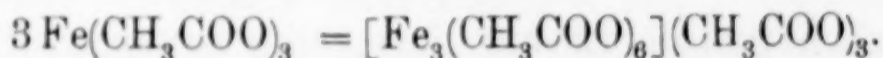
des Monoacetates mit überschüssigem Eisessig (s. auch weiter unten S. 159 u. 167). Hiernach wird man anzunehmen haben, daß in der durch Zusatz von Eisenchlorid zu Natriumacetatlösung entstehenden roten Lösung, welche nur schwach essigsauer ist, hauptsächlich das Monoacetat der Base¹ enthalten ist. Die Reaktion ist hiernach folgendermaßen zu formulieren:



und die bisher übliche Annahme, daß in der roten Lösung nicht dissoziiertes tertiäres Ferriacetat $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ enthalten sei, ist nicht zutreffend.

Wie wir in der Einleitung mitteilten, fanden wir die Base zuerst in einer Lösung von Ferrihydroxyd in überschüssigem Eisessig. Sie befindet sich aber auch, wie nach ihrer Bildung bei der Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid nicht anders zu erwarten ist, in einer Lösung von 1 Mol. Ferrihydroxyd in etwas weniger als 3 Mol. Essigsäure; so erhielten wir aus einer Lösung von 1 Mol. Ferrihydroxyd in 2.28 Mol. verdünnter Essigsäure auf Zusatz von Natriumchloroplatinat das Chloroplatinat der Base in reichlicher Ausbeute.

Wir hatten früher versucht, ein tertiäres Acetat der Hexaacetatotriferribase darzustellen, aber es war uns nicht gelungen. Es finden sich jedoch in der Literatur zwei Angaben über tertiäre Ferriacetate. Nach der Art ihrer Darstellung hielten wir es für wahrscheinlich, daß diesen Salzen die Hexaacetatotriferribase zugrunde liegt, und sie konnten das tertiäre Acetat dieser Base sein:



Die erste Angabe stammt von E. MAYER.² Nach ihm existiert ein tertiäres Ferriacetat der Formel $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; es bildet dunkelrote, rhomboedrische Krystalle. Sodann beschreibt W. HERZ³ ein wasserfreies tertiäres Ferriacetat, das als Verdampfungsrückstand erhalten wurde. Unsere diesbezügliche Untersuchung hat nun ergeben, daß die nach den von beiden Autoren angegebenen Ver-

¹ Es sei hier nochmals erwähnt, daß dieses ziegelrote Salz sich in Wasser mit tieferer Farbe löst, siehe: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3888.

² *Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmacie* **6** (1857), 182.

³ *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 16.

fahren dargestellten Ferriacetate in der Tat Acetate der Triferribase vorstellen, aber wir konnten das reine tertiäre Acetat auch auf diese Weise nicht erhalten. Das von uns nach der Methode von MAYER dargestellte Acetat erwies sich im wesentlichen als das Monoacetat, die nach HERZ bereiteten Acetate als ein Gemenge von Biacetat mit Triacetat bzw. als Biacetat allein.

MAYER gewann sein Acetat, indem er 1. Ferrihydroxyd in der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure in bestimmter Konzentration löste, 2. aus Ferrisulfat und der berechneten Menge Calciumacetat wiederum eine Ferriacetatlösung bereitete und beide Lösungen im evakuierten Exsiccator bei 0° stehen liefs. Wir machten drei Versuche, auf die erste Weise das Salz darzustellen. Beim ersten hielten wir uns genau an die von MAYER vorgeschriebenen Konzentrationsverhältnisse (s. im experimentellen Teil S. 164). Er lieferte das schön krystallisierte Monoacetat der Triferribase.¹ Beim zweiten wurde dieselbe Menge Essigsäure, aber weniger Wasser, als MAYER vorschreibt, genommen, beim dritten dieselbe Lösung wie beim zweiten dargestellt, aber nicht bei 0° , sondern bei $+5^{\circ}$ im Vacuum verdunsten gelassen. Auch die bei diesen Versuchen erhaltenen krystallisierten Salze erwiesen sich im wesentlichen als Monoacetat. Wir hatten auch sonst bei zahlreichen Darstellungen der Acetate der Base selbst aus Lösungen, die essigsäurereicher waren, als MAYER angibt, nur das Monoacetat erhalten. Hiernach glauben wir, dafs MAYER auch dieses Salz unter den Händen hatte. Zweifel an den Befunden MAYERS über die Zusammensetzung seines Salzes sind auch deshalb berechtigt, weil seine Methode der Essigsäurebestimmung unzuverlässig ist. Er fügte nämlich zur wässerigen Lösung des Salzes so lange 10 %iges Ammoniak, als eine Fällung entstand, und berechnete aus dem verbrauchten Ammoniak die Essigsäure. Auch seine Eisenbestimmung ist wohl nicht ganz sicher, da er eine sehr grofse Menge Salz zur Analyse verwendete, nämlich 11.16 g; hieraus erhielt er 1.8 g Eisenoxyd.

W. HERZ schreibt, dafs er aus der tiefroten Lösung von Eisenhydroxyd in kalter Essigsäure beim Eindampfen auf dem Wasserbad tertiäres Ferriacetat als glasige, rote, amorphe Masse erhalten habe. Er fand darin 24.06 % Eisen, während 23.97 % berechnet sind. Die Essigsäure hat er nicht bestimmt. Wir stellten eine

¹ Identifiziert, wie alle folgenden Salze, durch Darstellung des charakteristischen Chloroplatinats (s. unten S. 163).

Anzahl derartiger Versuche, tertiäres Salz zu erhalten, an. Beim 1. lösten wir frisch gefälltes Ferrihydroxyd in etwas mehr als der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure. Beim Verdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbad hinterblieb ein Rückstand, welcher 37.5 % Eisen enthielt. Dieser war demnach schon ein ziemlich basisches Acetat, da für das Monoacetat der Triferribase bereits 26.5 % Eisen berechnet sind. Da HERZ keine Gewichtsmengen Ferrihydroxyd und Essigsäure angibt, steigerten wir in einem 2. Versuch die Essigsäure ganz erheblich, wir lösten nämlich 20 g Eisenhydroxydpaste mit 10 % Eisen in 300 ccm Eisessig (auf 1 Atom Eisen 133 Mol. Essigsäure). Der beim Verdampfen erhaltene krystallinische Rückstand (unter dem Mikroskop rechtwinklige Täfelchen) erwies sich bei der Analyse als ein Gemenge des Triacetates mit dem Biacetat der Triferribase. Diesen Versuch wiederholten wir noch zweimal mit demselben Ergebnis. Um die Wassermenge der Lösung noch weiter zu reduzieren, lösten wir in drei weiteren Versuchen das Monoacetat bzw. das Biacetat der Triferribase in wenig Wasser, fügten sehr viel Eisessig hinzu und verdampften auf dem Wasserbade. Aber auch bei diesen Versuchen erhielten wir nicht das reine Triacetat, sondern Gemenge von diesem mit Biacetat bzw. das Biacetat der Triferribase allein. Es gelang uns demnach nicht, auf dem von HERZ angegebenen Weg ein reines tertiäres Acetat darzustellen. Wir versuchten sodann, das Triacetat unter möglichstem Ausschluss von Wasser zu bereiten, aber wir gelangten nicht zum Triacetat, sondern nur zum Biacetat. Schon in unserer (eingangs erwähnten) vorigen Abhandlung hatten wir mitgeteilt, daß bei längerem Erhitzen von Monoacetat mit wasserfreiem Eisessig lediglich Biacetat gebildet wird. Wir haben nun neuerdings das Biacetat der Base in wasserfreiem Eisessig „Kahlbaum“ gelöst. Aus dieser Lösung erhielten wir durch Zusatz von wasserfreiem Äther¹ blafsiegelrote Acetate; diese erwiesen sich als das Biacetat der Base. Nach allen diesen Befunden glauben wir behaupten zu können, daß die Hexaacetatotriferribase nur eine geringe Neigung besitzt, ein tertiäres Acetat zu bilden.

Endlich ist zu bemerken, daß alle von uns bis jetzt isolierten krystallisierten Ferriacetate sich als Acetate der Hexaacetatotriferribase erwiesen haben.

¹ Auf diese Weise gelang es WEINLAND und DINKELACKER früher, das tertiäre Acetat der Trichromibase darzustellen, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3011.

Bekanntlich erleiden Ferriacetatlösungen, welche Natriumacetat enthalten, beim Erhitzen zum Sieden die sogenannte basische Fällung. Da wir nun festgestellt haben, daß die roten Ferriacetatlösungen Acetate der Hexaacetatotriferribase enthalten, besteht also die basische Fällung in der Zersetzung jener Salze durch Wasser in der Hitze. Wie demnach zu erwarten, wird aus der verdünnten wässerigen natriumacetathaltigen Lösung der von uns dargestellten Acetate der Triferribase das Eisen beim Kochen gleichfalls basisch gefällt und zwar vollständig. Wir untersuchten einige der erhaltenen Fällungen und fanden darin noch verhältnismäßig viel Essigsäure (etwa 19 %). Darauf hin machten wir zwei Reihen derartiger basischer Fällungen, bei der einen steigerten wir die Menge des Wassers, ließen aber diejenige des Natriumacetates unverändert, bei der anderen steigerten wir das Natriumacetat bei gleichbleibender Wassermenge. Bei der ersten (1.5 g Acetat, 2 g Natriumacetat und 100—1500 ccm Wasser) enthielten die Fällungen mit 300—1500 ccm Wasser rund 16.6 % CH_3COO und 53.4 % Fe, was einem Verhältnis von Fe : CH_3COO wie 3.0 : 0.88 entspricht. Der Versuch mit 100 ccm Wasser lieferte ein basisches Acetat mit 19.4 % CH_3COO und 52.7 % Fe, wonach sich Fe : CH_3COO wie 3 : 1.04 verhält.

Bei der zweiten Reihe (1.5 g Acetat, 300 ccm Wasser und 2 bis 9 g Natriumacetat) waren die Fällungen mit mehr Natriumacetat essigsäurereicher und zwar enthielt die Fällung mit

2 g Natriumacetat 53.5 % Fe und 16.9 % CH_3COO ,
wonach Fe : CH_3COO wie 3 : 0.88,

3 g Natriumacetat 50.6 % Fe und 20.3 % CH_3COO ,
wonach Fe : CH_3COO wie 3 : 1.14,

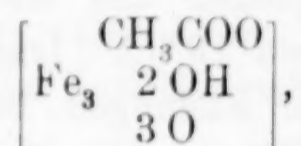
9 g Natriumacetat 54.7 % Fe und 22.5 % CH_3COO ,
wonach Fe : CH_3COO wie 3 : 1.17.

Es läßt sich natürlich nicht feststellen, ob hier einheitliche Körper vorliegen; daher kann man auch darüber nichts aussagen, ob der Komplex der drei in der Triferribase enthaltenen Eisenatome bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Wenn dies der Fall wäre, könnte man sich die basische Fällung so vorstellen, daß ein Essigsäurerest nach dem anderen aus dem Kation¹ unter Substitution durch Hydroxyl, bzw. Sauerstoff auswandert. Dies scheint bei der

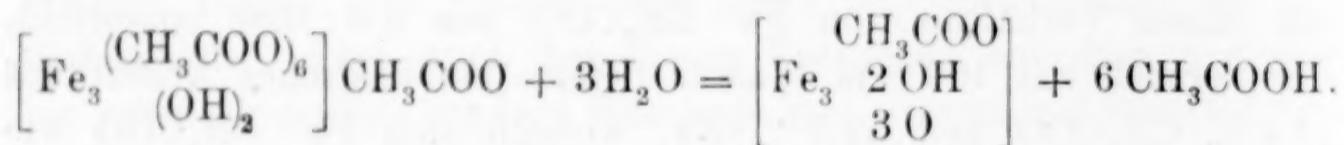
¹ Der als Anion fungierende Essigsäurerest geht durch hydrolytische Spaltung in Essigsäure über.

basischen Fällung¹ nach unseren Befunden dann der Fall zu sein, wenn von den Essigsäureresten fast fünf ausgetreten sind. Dies ergibt für den gefällten Körper das Verhältnis $\text{Fe}:\text{CH}_3\text{COO}$ wie 3:1, während wir 3:0.88, 3:1.04, 3:1.15 und 3:1.17 fanden.

Aus den gefundenen Werten für Fe und CH_3COO geht des weiteren hervor, daß die austretenden Essigsäurreste im wesentlichen nicht durch Hydroxylgruppen, sondern durch Sauerstoff ersetzt werden. In ziemlicher Annäherung entsprechen die gefundenen Prozente einem Körper der Formel



welche 54.31% Fe und 19.13% CH_3COO verlangt. Unter der Annahme, daß die drei Eisenatome bei der basischen Fällung beisammen bleiben, würde sie hiernach folgendermaßen zu formulieren sein:



Die an Essigsäuren etwas ärmeren Fällungen, als dieser Formel entspricht, wären dadurch entstanden, daß in einem Teil dieses Körpers der Essigsäurerest durch Hydroxyl, bzw. Sauerstoff ersetzt wird.

Tritt jedoch ein Zerfall des Triferrikomplexes ein, dann entspricht die von uns gefundene Zusammensetzung der Niederschläge etwa einem Gemenge von 1 Mol. des basischen Acetas $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$ mit 2 Mol. des Hydrats oder Kolloids FeO_2H .

Wir bemerken noch, daß SCHEURER-KESTNER² bei der Oxydation einer Ferroacetatlösung an der Luft dasselbe basische Ferriacetat $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2\text{O}_3$ beobachtet hat.

Schließlich würden in den tiefroten Lösungen, welche bei der Ausführung der basischen Fällung vor dem Auftreten der Niederschläge sich bilden, Derivate der Triferribase anzunehmen sein, welche weniger als sechs und mehr als einen Essigsäurerest enthalten.

¹ W. HERZ fand, daß beim Erhitzen reiner Ferriacetatlösungen auf 44° ein basisches Acetat der Formel $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2$ sich abscheidet; hiernach wäre schon ein Derivat der Triferribase mit 3 Essigsäureresten unlöslich.

² *Jahresber.* 1863, 258.

Derartige Verbindungen liegen wohl auch in denjenigen festen Ferriacetaten vor, welche weniger als sieben Essigsäurereste im ganzen enthalten und welchen man bei der Darstellung von Ferriacetaten nicht selten begegnet.

Experimenteller Teil.

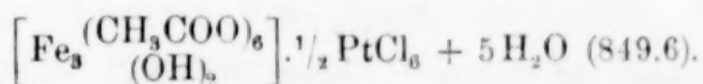
I. Nachweis der Hexaacetatotriferribase in einer Lösung von Natriumacetat und Eisenchlorid.

Wir lösten 2.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 ccm Wasser und fügten eine Lösung von 4.08 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 10 ccm Wasser hinzu. Auf Zusatz von etwa 1.5 g Natriumplatinchlorid schied sich sofort das Chloroplatinat der Base in reichlicher Menge aus. Es war orangefarben und bildete die charakteristischen vierseitigen, zu Büscheln vereinigten Prismen, die wir früher bei dem Chloroplatinat der Base beobachtet hatten, welche wir aus Lösungen von Ferrihydroxyd in Eisessig auf Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure erhalten hatten. Bei einem zweiten Versuch arbeiteten wir etwas verdünnter; wir lösten dieselbe Menge Ferrichlorid in 10 ccm Wasser und das Natriumacetat in 15 ccm Wasser. Auf Zusatz von Natriumplatinchlorid schied sich das Salz noch schöner krystallisiert als beim ersten Versuch aus.

Analysen.¹

I. 0.3475 g Substanz: 0.0407 g Pt. — 0.4519 g Substanz: 0.1277 g Fe_2O_3 . — 0.5004 g Substanz: 17.69 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II. 0.2017 g Substanz: 0.0573 g Fe_2O_3 . — 0.2434 g Substanz: 0.0279 g Pt. — 0.2658 g Substanz: 9.5 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Berechnet: Pt 11.47, Fe 19.73, CH_3COO 41.67.

Gefunden: I. Pt 11.71, Fe 19.76, CH_3COO 41.73.

„ II. Pt 11.47, Fe 19.86, CH_3COO 42.3.

II. Nachweis der Base in der Lösung eines basischen Ferriacetats.

Wir lösten das aus einer Lösung von 58.1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Ammoniak gefällte, kalt ausgewaschene und abgepresste Ferrihydroxyd in 98 g 30% iger Essigsäure ($\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 1 : 2.28$). Das Gewicht der erhaltenen Lösung betrug 265 g.

¹ Bestimmung von Pt, Fe und Essigsäure, siehe: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 2 (1909), 3889.

Diese Lösung lieferte mit überschüssigem Natriumplatinchlorid das wiederholt erwähnte Chloroplatinat der Triferribase in reichlicher Ausbeute, so daß die Mutterlauge nur noch schwach gefärbt war.

Analyse:

0.2900 g Substanz: 0.0341 g Pt. — 0.2340 g Substanz: 16.70 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.3035 g Substanz: 10.63 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Berechnet: Pt 11.47, Fe 19.73, CH_3COO 41.67.

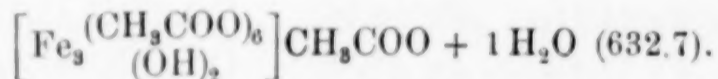
Gefunden: Pt 11.76, Fe 19.93, CH_3COO 41.3.

III. Versuche, das tertiäre Ferriacetat nach den Angaben von E. Mayer darzustellen.

Um genau die von MAYER angegebenen Konzentrationsverhältnisse inne zu halten, lösten wir 42.7 g Ferrihydroxydpaste (mit 19.44% Fe) in 28 g Eisessig von 96% unter Zusatz von so viel Wasser, daß das Gesamtgewicht 100 g betrug. Diese Lösung wurde, wie MAYER vorschreibt, im Vakuum über Schwefelsäure in einen Raum von 0° gestellt. Sie lieferte im Laufe einer Woche eine ziemlich reichliche Krystallisation eines ziegelroten, kleinkrystallinen Salzes, das unter dem Mikroskop sechsseitige Täfelchen bildete. Eine konzentrierte Lösung gab mit Natriumplatinchlorid sogleich das Chloroplatinat der Hexaacetatobase. Das Salz war also ein Acetat dieser Base. Die Analyse zeigte, daß es im wesentlichen das Monoacetat der Base war, aber bereits eine geringe Menge eines basischen Salzes beigemischt enthielt, da etwas zu viel Eisen und zu wenig Essigsäure gefunden wurde.

Analyse:

0.3530 g Substanz: 33.79 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.3515 g Substanz: 33.64 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.3064 g Substanz: 16.55 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Berechnet: Fe 26.50, CH_3COO 65.29.

Gefunden: Fe 26.73 26.73, CH_3COO 63.8.

Bei einem zweiten Versuch, das MAYERSche Acetat zu erhalten, lösten wir eine wasserärmere Paste in Eisessig und fügten auch nachher kein Wasser mehr hinzu. Wir erhielten so eine viel wasserärmere Ferriacetatlösung, als MAYER angibt. Wir lösten 28.8 g Ferrihydroxydpaste mit 28.8% Fe in 28 g 96% igem Eisessig und stellten die Lösung wie oben im Vakuum in einen Raum von 0°. Das

nach 2 Tagen ausgeschiedene Salz war wie das erste ein ziegelrotes, krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop sechsseitige Tafelchen). Es gab gleichfalls mit Natriumplatinchlorid das Chloroplatinat der Triferribase. Die Analyse lieferte für Eisen und Essigsäure etwas niedrigere Werte, als wir früher bei dem Monoacetat der Triferribase gefunden hatten. Das Verhältnis von beiden war aber 3:6.9. Hiernach ist kein Zweifel, daß das Salz wiederum im wesentlichen das Monoacetat war, vermutlich mit etwas Feuchtigkeit.

Analyse.

0.3549 g Substanz: 32.67 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 25.7\%$ Fe. — 0.6304 g Substanz: 33.31 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 62.4% CH_3COO . Wonach sich Fe: $\text{CH}_3\text{COO} = 3:6.9$ verhält.

Bei einem dritten Versuch nach MAYER lösten wir 48.6 g Ferrihydroxydpaste mit 17.0% Fe in 28 g 96% igem Eisessig, stellten aber bei etwa $+5^\circ$ ins Vakuum. Wir erhielten ein krystallinisches, ziegelrotes Pulver, welches das Chloroplatinat der Triferribase lieferte und bei der Analyse sich als ein Gemenge des Mono- und Biacetats derselben erwies.

Analyse.

0.3850 g Substanz: 34.66 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 25.14\%$ Fe. — 0.3015 g Substanz: 0.1086 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25.20\%$ Fe. — 0.6133 g Substanz: 33.92 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 65.3% CH_3COO . — 0.3278 g Substanz: 18.37 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 66.1% CH_3COO . Hiernach verhält sich Fe: CH_3COO wie 3:7.3, bzw. 3:7.46.

IV. Versuche, das tertiäre Ferriacetat nach W. Herz darzustellen.

HERZ erhielt, wie auf S. 159 erwähnt, sein tertiäres Acetat beim Abdampfen einer Lösung von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Essigsäure auf dem Wasserbad, er beschreibt es als glasige, rote, amorphe Masse. Angaben über die verwendeten Mengen Ferrihydroxyd und Essigsäure macht er keine. Bei einem 1. Versuch lösten wir Ferrihydroxydpaste in der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure. Beim Verdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbad erhielten wir einen nicht rein krystallinischen Rückstand, welcher 37.5% Fe enthielt.

0.2279 g Substanz: verbrauchten 30.59 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 37.5\%$ Fe.

Da für das tertiäre Ferriacetat nur 23.97% Fe berechnet sind, lag hier schon ein sehr basisches Salz vor. Das Acetat löste sich nur ganz unvollständig in Wasser.

Bei einem 2. Versuch lösten wir 20 g Ferrihydroxypaste (mit 10% Fe) in 300 ccm Eisessig und verdampften diese Lösung auf dem Wasserbad. Das so erhaltene Salz war krystallisiert (unter dem Mikroskope rechteckige Täfelchen) und völlig wasserlöslich; es gab mit Natriumplatinchlorid das Chloroplatinat der Triferribase. Bei der Analyse erwies es sich als ein Gemenge von Bi- und Triacetat. Wir trockneten sämtliche Acetate so lange über Natronkalk, bis der Geruch nach Essigsäure völlig verschwunden war.

0.6010 g Substanz: 53.39 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 24.81\%$ Fe. — 0.3073 g Substanz: 19.23 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 73.8% CH_3COO ; hiernach verhält sich Fe : CH_3COO wie 3 : 8.4. — 0.4969 g Substanz: 0.1737 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24.75\%$ Fe. — 0.2987 g Substanz: 18.78 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 74.2% CH_3COO (Fe : CH_3COO wie 3 : 8.5).

Zwei weitere Darstellungen auf dieselbe Weise lieferten das nämliche Resultat:

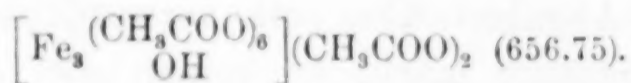
0.2119 g Substanz: 0.0755 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24.9\%$ Fe. — 0.4730 g Substanz: 42.46 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 25.07\%$ Fe.

Wir lösten sodann bei einem 3. Versuch 5 g des Monoacetats der Triferribase in 5 g Wasser, fügten 300 ccm Eisessig hinzu und verdampften auf dem Wasserbad. Das erhaltene krystallisierte Salz erwies sich im wesentlichen als Biacetat.

0.3060 g Substanz: 0.110 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25.14\%$ Fe. — 0.3164 g Substanz: 19.43 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 72.5% CH_3COO (Fe : CH_3COO wie 3 : 8.2).

Als wir 1.5 g Biacetat in 4 g Wasser lösten, 300 ccm Eisessig hinzufügten und auf dem Wasserbad verdampften, hinterblieb das Biacetat der Triferribase.

0.1990 g Substanz: 18.30 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.1898 g Substanz: 11.66 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Berechnet: 25.52% Fe, 71.89% CH_3COO .

Gefunden: 25.68% Fe, 72.5% CH_3COO .

5. gab eine Lösung von 3 g Monoacetat in 5 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig bei raschem Eindampfen einen Rückstand, der ein Gemenge von viel Biacetat mit wenig Triacetat vorstellte.

0.3657 g Substanz: 0.1282 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24.52\%$ Fe. — 0.2141 g Substanz: 12.90 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 71.1% CH_3COO .

(Fe : CH_3COO wie 3 : 8.2).

V. Versuch, das tertiäre Acetat der Triferribase bei möglichstem Ausschluss von Wasser darzustellen.

Wir fügten zu einer in der Hitze gesättigten und wieder erkalteten Lösung von Biacetat¹ in wasserfreiem Eisessig „Kahlbaum“ (etwa 1 g Biacetat in 150 g Lösung) so lange absolut wasserfreien Äther,² als eine Fällung entstand, wozu ziemlich viel Äther erforderlich war. Das sich ausscheidende, sehr feine, hell ziegelrote Pulver wurde mit wasserfreiem Benzol gewaschen, auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse zeigte es sich, daß dieses Acetat vorwiegend Biacetat war und zwar enthielt es noch etwas weniger Essigsäure, als für dieses Salz berechnet ist.

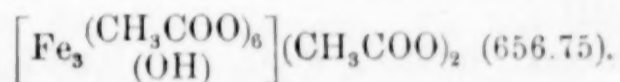
0.2196 g Substanz: 0.0781 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24.88\%$ Fe. — 0.1373 g Substanz 0.0488 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24.87\%$ Fe. — 0.1583 g Substanz: 9.21 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 68.7% CH_3COO .

(Fe : CH_3COO wie 3 : 7.8.)

VI. Einfache Darstellung des Biacetats und Übergang desselben in Monoacetat bei der Umkrystallisation aus Wasser.

Das Biacetat der Triferribase stellt man einfacher, als in der vorigen Abhandlung³ angegeben wurde, so dar, daß man von einer in der Hitze gesättigten Lösung des Monoacetats in Eisessig im Ölbade bei 130—140° die Essigsäure langsam abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand ist Biacetat. So dargestellt bildet es sehr schöne, rechteckige ziegelrote Tafelchen.

0.2275 g Substanz: 20.90 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 25.66\%$ Fe. — 0.2141 g 12.99 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 71.63% CH_3COO .



Berechnet: 25.52% Fe, 71.89% CH_3COO .

Gefunden: 25.66% Fe, 71.63% CH_3COO .

Aus der Lösung des Biacetats in wenig Wasser (2.0 g in 10 ccm) erhält man Monoacetat.

0.4093 g Subst.: 38.28 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 26.1\%$ Fe.

0.7591 g Subst.: 41.02 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 63.8% CH_3COO .

(Fe : CH_3COO wie 3 : 6.93.)

¹ Darstellung siehe unten unter VI.

² Vergleiche die Darstellung des Triacetats der Trichromibase, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3011.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3888.

VII. Zusammensetzung basischer Fällungen aus dem Mono- und Biacetat der Triferribase.

Bei der ersten Reihe änderten wir die Menge des Wassers, bei der zweiten diejenige des Natriumacetats. Wir lösten bei den Versuchen das Ferri- und Natriumacetat in der angegebenen Menge Wasser (siehe die folgende Tabelle), erhitzen einmal zum Sieden, filtrierten den entstandenen Niederschlag noch heiß ab und wuschen ihn einmal mit etwa 20 ccm heißem Wasser. Sodann wurde er auf Ton gestrichen und einen halben Tag über Schwefelsäure getrocknet.

Tabelle.

	Ferri- acetat in g	Natrium- acetat in g	Wasser in ccm	Analyse		
				% Fe	% CH_3COO	Fe: CH_3COO
1.	1.5	2.0	100	52.7	19.4	3 : 1.04
2.*	1.5	2.0	300	53.5	16.9	3 : 0.89
3.*	1.5	2.0	1500	53.2	16.4	3 : 0.88
4.	1.5	3.0	300	50.6	20.3	3 : 1.14
5.	1.5	9.0	300	54.7	22.55	3 : 1.17

Bei den mit einem Sternchen bezeichneten Versuchen wurde Biacetat verwendet, bei den anderen Monoacetat.

Die analytischen Befunde, die den in der Tabelle angegebenen Prozenten Fe und CH_3COO zugrunde liegen, sind folgende:

1. 0.1678 g Substanz: 0.1265 g Fe_2O_3 . — 0.2628 g Substanz: 4.32 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
2. 0.3266 g Substanz: 62.56 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.2808 g Substanz: 4.01 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
3. 0.1831 g Substanz: 34.87 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.2562 g Substanz: 3.56 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
4. 0.1242 g Substanz: 22.51 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$. — 0.2087 g Substanz: 3.60 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
5. 0.1955 g Substanz: 0.1529 g Fe_2O_3 . — 0.1801 g Substanz: 3.44 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Nachschrift bei der Korrektur: Aus der roten Lösung, welche aus Eisenchlorid (1 Mol.) und Natriumacetat (3 Mol.) entsteht, und aus welcher wir durch Hinzufügen von Natriumplatinchlorid des Chloroplatinat der Triferribase erhalten haben (s. oben S. 157), scheidet sich beim Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure ein Acetat der Triferribase in sehr schönen dunkelroten Krystallen aus. Dieses Ferriacetat ist das schönste bis jetzt von uns beobachtete; auch ist diese Darstellungsweise eines krystallisierten Ferriacetats die einfachste. Seiner Zusammensetzung nach ist es eine Verbindung von je 1 Mol. Mono- und Biacetat der Triferribase. Wir werden später darüber berichten. W.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1910.

Das Atomgewicht des Platins.

Von

E. H. ARCHIBALD.¹

Mit 4 Figuren im Text.

Vor 22 Jahren ist das Atomgewicht des Platins von DITTMAR und M'ARTHUR² bestimmt worden; dies war die letzte Untersuchung, die sich mit dem Werte dieser Konstanten beschäftigte.

In der Zwischenzeit ist durch die vielen von Professor T. W. RICHARDS und seinen Schülern³ ausgeführten Untersuchungen die Genauigkeit, mit welcher man die für Atomgewichtsbestimmungen erforderlichen Manipulationen ausführen kann, erheblich gesteigert worden. Vielleicht von noch größerer Wichtigkeit ist es, daß Methoden zur Darstellung vieler Verbindungen von unzweifelhafter Reinheit angegeben, und die für die Bereitung reiner Substanzen maßgebenden Prinzipien klar gestellt sind.⁴

Für das Atomgewicht des Platins haben die verschiedenen, verhältnismäßig wenig zahlreichen Untersuchungen nur selten Resultate ergeben, die gute Übereinstimmung zeigen; und selbst in diesen Fällen läßt, wie später gezeigt werden soll, die Übereinstimmung zwischen den aus verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Mittelwerten viel zu wünschen übrig. Es scheint sehr nachteilig gewesen zu sein, daß viele der Verhältnisse, die bei der Berechnung des jetzt angenommenen Wertes benutzt wurden, durch Wägung eines

¹ Aus den *Proc. Roy. Soc. Edinburg* 29 (1908—9), VIII ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Trans. Roy. Soc. Edinb.* 33 (1887), 561.

³ RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 22 (1887), 342; 23 (1888), 177; 25 (1890), 195; 26 (1891), 240; 28 (1893), 1; 29 (1894), 369. — RICHARDS und ROGERS, *Ebend.* 28 (1893), 200. — RICHARDS und PARKER, *Ebend.* 32 (1896), 55. — RICHARDS u. CUSHMANN, *Ebend.* 33 (1897), 97. — RICHARDS und BAXTER, *Ebend.* (1897), 115. — RICHARDS und MERIGOLD, *Ebend.* 37 (1902), 365. — RICHARDS und ARCHIBALD, *Ebend.* 38 (1903), 443. — RICHARDS und WELLS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 475. — RICHARDS, STAHLER, FORBES, MUELLER und JONES, *Carnegie Inst. of Washington, Publication* p. 69.

⁴ RICHARDS, *Proc. Am. Phil. Soc.* 42 (1903), 28.

Salzes erhalten sind, das man nach der Fällung aus wässriger Lösung nur auf 150° erhitzt hatte, um das Wasser auszutreiben.

Die Beobachtungen von PRECHT¹ haben die Schwierigkeiten bei der Darstellung von reinen Halogenverbindungen des Platins in das rechte Licht gesetzt.

Im Hinblick auf diese Überlegungen, und besonders weil das Atomgewicht des Platins dauernd bei der Bestimmung von Kalium benutzt wird, schien eine kritische Untersuchung dieser Konstanten in hohem Maße wünschenswert. Die auf den folgenden Seiten mitgeteilte Untersuchung hat sich durch 4 Jahre erstreckt.

Historisches.

BERZELIUS² war der erste, der sich mit dem Atomgewicht des Platins beschäftigte. Bereits im Jahre 1826 bestimmte er den Prozentgehalt an Platin in Platochlorid und erhielt aus diesen Analysen die Zahl 193.16 für das Atomgewicht. 2 Jahre später³ erhielt er durch Zersetzung von Kalium-Chloroplatinat mit Wasserstoff Daten, aus denen das Atomgewicht des Platins nach verschiedenen Verhältnissen zu berechnen ist. Die Zahlen schwanken zwischen 195.4 und 196.6, der Mittelwert ist 195.90.

Ein Bericht über einige Versuche von ANDREWS⁴ erschien 1852, aber eine genaue Beschreibung seiner Untersuchung fehlt. Er arbeitete mit Kaliumchloroplatinat, das er durch Zink und Wasser zersetzte. Nach Auflösung des überschüssigen Zinks und Filtration wurde das Chlor im Filtrat bestimmt und das Platin getrocknet und gewogen. Aus drei Bestimmungen haben wir die Werte 197.9, 197.7 und 198.1 für das Atomgewicht oder im Mittel 197.9.

Vor der Veröffentlichung von SEUBERTS Bestimmungen⁵ im Jahre 1881 nahm man an, daß das Atomgewicht des Platins über dem von Gold läge. Diese Untersuchung zeigte jedoch, daß das Platin ein Atomgewicht besitzt, welches mehrere Einheiten unter dem des Goldes liegt. SEUBERT untersuchte sowohl Kalium- wie Ammonium-Chloroplatinat, indem er diese Salze mit großer Sorgfalt herstellte und im Wasserstoffstrom zersetzte. Die entstehende Chlorwasserstoff-

¹ PRECHT, *Zeitschr. anal. Chem.* 18 (1879), 509.

² *Pogg. Ann.* 8 (1826), 177.

³ *Pogg. Ann.* 13 (1828), 468.

⁴ British. Assoc. Report. 1852.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14 (1881), 865.

säure wurde in einigen Fällen in Wasser oder Silbernitratlösung absorbiert und das Chlor als Silberchlorid bestimmt. Aus dem Gewicht des ursprünglichen Salzes, dem Gewicht des zurückbleibenden Platins, des Kaliumchlorids und des Chlorverlustes beim Glühen wurden verschiedene unabhängige Verhältnisse erhalten, aus denen der gesuchte Wert berechnet werden kann.

Drei verschiedene Proben von Ammoniumchloroplatinat gaben die folgenden mittleren Werte, wobei die Gewichte auf das Vakuum reduziert und $\text{Cl} = 35.46$, $\text{N} = 14.01$, $\text{H} = 1.008$, $\text{Br} = 79.92$, $\text{Ag} = 107.88$ und $\text{K} = 39.11$ angenommen sind.

I.	Aus dem Verhältnis	$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	195.12
II.	" "	$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	194.47
III.	" "	$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	195.47

Hier tritt ein Unterschied von einer Einheit in den Mittelwerten auf. Eine andere Reihe von Analysen, bei denen das Gesamtchlor als Silberchlorid bestimmt wurde, gab folgende Werte:

Aus dem Verhältnis	$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	194.62
" "	$6 \text{AgCl} : \text{Pt}$	195.80
" "	$6 \text{AgCl} : (\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	197.20

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das hohe Resultat bei dem letzten Verhältnis auf die Gegenwart von Wasser im gewogenen Salz zurückzuführen ist.

Für das Kalium-Chloroplatinat haben wir die folgenden Mittelwerte:

Aus dem Verhältnis	$\text{K}_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	194.81
" "	$2 \text{KCl} : \text{Pt}$	194.82
" "	$2 \text{KCl} : \text{K}_2\text{PtCl}_6$	195.00

Aus einer anderen Analysenreihe, bei der der Chlorverlust beim Erhitzen, sowie das Platin bestimmt wurden, ergibt sich:

Aus dem Verhältnis	$\text{K}_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	194.72
" "	$4 \text{AgCl} : \text{Pt}$	195.05
" "	$4 \text{AgCl} : \text{K}_2\text{PtCl}_6$	195.51

Im Jahre 1884 veröffentlichte HALBERSTADT¹ die Ergebnisse einer sehr vollständigen Untersuchung der Chloroplatinate von Ammonium und Kalium. Er führte auch einige Analysen von Platini-bromid aus. Das Platin wurde bestimmt sowohl durch Wägung des bei der Reduktion des Salzes in Wasserstoff zurückbleibenden

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 17 (1884), 2962.

Metalles, wie auch des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles. Die aus seinen Verhältnissen berechneten Mittelwerte sind die folgenden:

Aus dem Verhältnis	$\text{Br}_4 : \text{Pt}$	194.51
" "	$(\text{NH}_4)_2\text{Br}_6 : \text{Pt}$	194.82
" "	$\text{K}_2\text{Br}_6 : \text{Pt}$	195.05
" "	$2\text{KBr} : \text{Pt}$	195.19
" "	$2\text{KBr} : \text{PtBr}_4$	195.89
" "	$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	195.05
" "	$\text{K}_2\text{Cl}_6 : \text{Pt}$	194.75
" "	$2\text{KCl} : \text{Pt}$	194.90
" "	$2\text{KCl} : \text{Pt}$	195.33

Die äußersten von diesen Werten können durch die Annahme erklärt werden, daß das ursprüngliche Salz etwas Wasser enthielt, das vor der Wägung nicht ausgetrieben war. So wird bei dem Verhältnis $\text{Br}_4 : \text{Pt}$ etwas Wasser in den PtBr_4 das Gewicht für Br_4 zu groß erscheinen lassen. Ebenso gibt in dem Verhältnis $2\text{KBr} : \text{PtBr}_4$ Wasser in dem ursprünglich gewogenen K_2PtBr_6 einen zu hohen Wert für PtBr_4 . Es ist zu berücksichtigen, daß die oben angeführten Werte alles Mittelwerte aus einer Anzahl von Bestimmungen sind; die einzelnen Analysen zeigen eine beträchtlich größere Abweichung.

Im Jahre 1887 veröffentlichten DITTMAR und M'ARTHUR¹ einen Bericht über die kritische Prüfung von Kalium-Chloroplatinat. Sie kamen zu dem Schluß, daß das Salz selten, wenn überhaupt jemals, in reinem Zustande dargestellt worden ist, daß immer Hydrolyse stattfindet, wobei etwas Chlor durch Hydroxyl ersetzt, und auch immer etwas Kalium durch Wasserstoff vertreten wird. Im Lichte dieser Betrachtungen bringen sie an einer Anzahl von Bestimmungen, die sie über das Verhältnis $2\text{KCl} : \text{Pt}$ ausgeführt haben, Korrekturen an. Die von ihnen gefundenen Ergebnisse führen zu dem Mittelwert 195.50.

Diese Autoren brachten auch gleichzeitig eine kritische Besprechung der Arbeit von SEUBERT und kamen zu dem Schluß, daß bei Anwendung geeigneter Korrekturen seine Resultate zu dem Wert 195.00 führen würden.

DITTMAR und M'ARTHUR haben einige zeitgemäße Vorschläge über die Darstellung von reinem Kalium-Chloroplatinat gemacht. Die starke Neigung dieses Salzes, in wässriger Lösung zu hydrolysieren, scheint von anderen im allgemeinen nicht beachtet zu sein, während

¹ l. c.

die Schwierigkeit, die Salpetersäure durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure nach Auflösen des Platins in Königswasser zu entfernen, nicht vollständig gewürdigt wurde.

SEUBERT¹ erwiderte auf die Kritik von DITTMAR und M'ARTHUR, indem er darauf hinwies, daß die enge Übereinstimmung der aus verschiedenen Verhältnissen abgeleiteten Werte zeigte, daß die von den erwähnten Autoren angegebenen Verunreinigungen in dem verarbeiteten Material nicht vorhanden gewesen sein konnten. Im Hinblick auf die angeführten Zahlen muß diese Angabe mehr oder weniger eingeschränkt werden.

Die verschiedenen besprochenen Untersuchungen ergeben die folgenden Werte für das Atomgewicht für Platin:

BERZELIUS	195.90
ANDREWS	197.88
SEUBERT	195.22
HALBERSTADT	195.05
DITTMAR und M'ARTHUR . .	195.50

Bei der Auswahl einer Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes von Platin wendet man sich naturgemäß zur Analyse des Doppelsalzes von Kalium- oder Ammoniumchlorid mit Platinchlorid. Diese Salze gehören im reinem Zustande zu den stabilsten Verbindungen des Platins. Aus ihrer Analyse können verschiedene Verhältnisse gebildet werden, aus denen sich nicht nur das Atomgewicht des Platins berechnen, sondern auch gleichzeitig eine sehr vollständige Kenntniss über die Reinheit des Salzes gewinnen läßt. Überdies gehört die Bestimmung von Chlor als Silberchlorid zu den genauesten unserer analytischen Operationen. Während es von großem Interesse und sehr lehrreich sein würde, wenn es ausführbar wäre, das Verhältnis von Platin zu Sauerstoff oder Silber direkt zu bestimmen, sind wenige Analysen nach einer zuverlässigen Methode von größerem Wert als viele Analysen nach Verfahren, die nicht hinreichend genau studiert sind, um die Möglichkeit bedeutender konstanter Fehler erkennen zu lassen.

Die vorliegende Untersuchung umfaßt das Studium des Kalium- und Ammoniumsalzes der Platini-Chlorwasserstoffsäure und der Platini-Bromwasserstoffsäure. Die Analysenmethode erforderte die Darstellung der reinen Salze, die Bestimmung ihres Gewichtes in vollkommen trockenem Zustande, die Reduktion im Wasserstoffstrom

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 21 (1888), 2179.

nebst Absorption der gebildeten Chlorwasserstoffsäure und sodann die Wägung des zurückbleibenden Platins und die Bestimmung des Kaliumchloridrückstandes sowie der gebildeten Chlorwasserstoffsäure durch Fällung und Wägung des Chlors aus beiden Verbindungen getrennt in Form von Silberchlorid.

Darstellung reiner Materialien.

Kaliumchlorid. Chemisch reines Kaliumchlorid wurde zweimal aus fast gesättigter Lösung mit Chlorwasserstoffgas gefällt, das durch Kochen einer Lösung von reiner Salzsäure bereitet war. Nach jeder Fällung wurde das Salz in einer Zentrifuge gewaschen und getrocknet, wie RICHARDS¹ empfohlen hat. Diese Behandlung wurde gewöhnlich angewandt, um die Mutterlauge aus einer Krystallmasse zu entfernen. Der Wert eines Krystallisationsprozesses als Mittel zur Reinigung eines Stoffes wird stark vergrößert durch Entfernung der Mutterlauge aus den Krystallen, soweit dies nur irgend möglich ist; demnach wurde diesem Punkt bei dieser Untersuchung volle Aufmerksamkeit geschenkt. Das Kaliumchlorid von der zweiten Fällung wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert. Alle diese Operationen fanden in Platingefäßen statt. Das so erhaltene Produkt wurde zur Fällung von Platin als Kalium-Chloroplatinat verwendet. Dieses Platin war sehr rein, da es alle Reinigungsoperationen mit Ausnahme der letzten, durchgemacht hatte. Das Platinsalz wurde nun in reinem Wasserstoffgas bei niedriger Temperatur reduziert. Das freigemachte Kaliumchlorid löste man in Wasser und fällte es zweimal in Platingefäßen durch Chlorwasserstoffgas. Dieses Produkt kam zur Anwendung bei der Herstellung des Kalium-Chloroplatinats für die weiterhin beschriebene Analyse.

Ammoniumchlorid. Das Verfahren zur Darstellung von reinem Ammoniumchlorid war dem beim Kaliumsalz benutzten analog. Nach Fällung aus saurer Lösung und Umkrystallisieren aus Wasser fügte man das Salz zu einer reinen Lösung von Chloroplatinsäure. Das entstehende Chloroplatinat wurde in reinem Wasserstoffgas reduziert und das gebildete Ammoniumchlorid in Wasser gelöst. Nach zweimaliger Fällung mit Chlorwasserstoffgas und sorgfältiges Auswaschen in jedem Fall war es für die Darstellung von reinem Ammonium-Chloroplatinat fertig.

Es ist zu bemerken, daß die Fällung dieser Chloride aus einer

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

stark sauren Lösung alle fremden sauren Radikale entfernen soll, während andere metallische Radikale sehr wirksam durch die Fällung als Chloroplatinat beseitigt werden.

Kaliumbromid. Bei der Bereitung von reinem Kaliumbromid kam die von RICHARDS und MUELLER¹ benutzte Methode zur Anwendung. Ein bereits sehr reines Kaliumoxalat wurde viermal aus Platin umkrystallisiert und die Krystalle jedesmal gut gewaschen. Dieses Oxalat wurde dann durch Behandlung mit reinem Brom in einer Quarzschale in Bromid übergeführt. Nach Umkrystallisieren des Bromids aus saurer Lösung wurde es bei der Darstellung von reinem Kaliumbromoplatinat verwendet.

Ammoniumbromid. Dieses Salz wurde hergestellt durch Destillation von reiner Bromwasserstoffsäure direkt in frisch destilliertes Ammoniumhydroxyd, das sich in einem Platingefäß befand.

Brom und Bromwasserstoffsäure. Chemisch reines Brom des Handels wurde dreimal destilliert, wobei man in jedem Falle die ersten und letzten Teile des Destillates entfernte. Dies Verfahren muß alles Chlor bis auf geringe Spuren beseitigen. Das Brom wurde dann in reinem Calciumbromid gelöst und aus dieser Lösung destilliert. Auflösung und Destillation aus einer neuen Calciumbromidmenge fand dann ein zweites Mal statt. Die Bromwasserstoffsäure wurde dargestellt aus diesem reinen Brom durch sorgfältig gewaschenen roten Phosphor. Die Lösung von Bromwasserstoffsäure wurde dann nach Zusatz von überschüssigem reinen Brom zweimal destilliert, wobei jeweilig die ersten und letzten Teile des Destillates beseitigt wurden. Mit Sorgfalt wurde darauf gesehen, daß weder Chlor noch Chlorwasserstoffsäure in das Laboratorium kam, während Brom und Bromwasserstoff bereitet wurden.

Salzsäure und Salpetersäure. Diese Säuren wurden hergestellt aus der chemisch reinen Handelsware durch Destillation aus Platingefäßen und Kondensation der Dämpfe in Platin. Die ersten und letzten Teile der Destillate wurden immer beseitigt. Die Abwesenheit von Chlor in der Salpetersäure wurde weiterhin sichergestellt durch Prüfung eines Teiles jeder Probe im Nephelometer² vor der Benutzung.

Chlorplatinsäure. Vier Proben von Chlorplatinsäure wurden hergestellt. Das Material für diese waren Platinschnitzel. Diese

¹ l. c. S. 29.

² RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 30 (1894), 385. — RICHARDS und WEISS, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 235.

wurden zuerst nacheinander mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure gekocht, um Verunreinigungen der Oberfläche zu entfernen, sodann löste man sie in Königswasser. Die Salpetersäure wurde beinahe, wenn auch nicht ganz, durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt. Sodann verdünnte man die Lösung so, daß sie 5% Platin enthielt. $\frac{1}{3}$ dieser Lösung setzte man für eine besondere Behandlung bei Seite. Um das Iridium und etwa vorhandenes Eisen zu entfernen, behandelte man die verbleibenden $\frac{2}{3}$ mit soviel einer verdünnten Lösung von reinem Ammoniumchlorid, daß ungefähr 98% des Platins ausgefällt wurden. Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet und sodann in einem Strom von reinem Wasserstoff reduziert. Das freigemachte Ammoniumchlorid wurde aus dem Platinschwarz herausgewaschen und dieses mit mehreren Portionen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gekocht, zur Auflösung von etwa vorhandenen Spuren Eisen. Dann war das Platin soweit vorbereitet, um nach abermaliger Auflösung in Königswasser nochmals in der gleichen Weise behandelt zu werden.

Es erwies sich als sehr schwierig, die letzten Spuren Eisen aus dem Platin herauszubringen. Bei wiederholter Behandlung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure geschah dies nicht, aber nach einer Reihe von Fällungen als Ammoniumchloroplatinat und darauf folgendes jedesmaliges Kochen mit Salzsäure konnte kein Eisen mehr im Platin gefunden werden.

Die Entfernung des Iridiums konnte deutlich verfolgt werden an der Färbung des Rückstandes, den die Mutterlauge einer Fällung beim Eindampfen hinterließ. Die charakteristische dunkelrote Farbe der Iridiumverbindungen tritt sofort auf, wenn auch nur eine Spur von diesem Element vorhanden ist. Alle Anzeichen für die Gegenwart von Iridium waren verschwunden, nachdem die geschilderte Operation dreimal wiederholt war.

Nachdem das Platin-Ammoniumsalz zum fünften Male gefällt und in Wasserstoff reduziert war, wurde ein Teil des Platins bei Seite gesetzt, der gegebenen Falles zur Herstellung von Probe I des Kalium-Chloroplatinats diente. Der Rest wurde gelöst und in der angegebenen Weise noch viermal gefällt und reduziert. Diese Behandlung gab das Platin, das zur Herstellung von Probe II des Kalium-Chloroplatinats diente.

Der Teil der Chlorplatinsäure, die bei Beginn der Reinigung bei Seite gesetzt war, wurde zur Entfernung der Platinmetalle und

des Eisens nach dem Verfahren von SCHNEIDER und SEUBERT¹ behandelt. Die Fällungen fanden in sehr verdünnter Lösung in Gegenwart von Alkohol statt, um etwa vorhandenes Gold recht wirksam zu beseitigen. Die Reduktion des Platinsalzes erfolgte bei diesem Teil mit Ammoniumformiat, das hergestellt war durch Einleiten von Ammoniakdämpfen aus einem Platindestillationsapparat mit Platin-kühler direkt in frisch destillierte Ameisensäure.

Bei diesem Teil des Platins fanden fünf Fällungen und Reduktionen statt. Es wurde verwendet für die Bereitung der dritten Probe von Kalium-Chloroplatinat.

Die vierte Probe von Chloroplatinsäure bereiteten wir aus 150 g Osmium-Iridiumerz, das wir von Baker & Co. in Newark (N.-I.) bezogen hatten. Dieses Erz enthielt ungefähr 35% Platin. Es wurde zuerst mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gekocht, um die geringen vorhandenen Eisenmengen zu entfernen. Diese Operation wiederholte man mehrere Male. Das Erz wurde dann gut ausgewaschen und hierauf mehrfach mit Salpetersäure gekocht. Um das freie Platin zu lösen, kochte man es so lange mit Königswasser aus, bis nichts mehr in Lösung zu gehen schien. Die so erhaltenen Platinlösungen wurden vereinigt und mit einem grossen Überschuss von Salzsäure eingedampft. Nach dem Vertreiben der Salpetersäure auf diesem Wege verdünnte man die Lösung so, dass sie 5% Platin enthielt, setzte eine ziemlich bedeutende Menge Alkohol zu und fällte dann das Platin mit Ammoniumchlorid. Die Mutterlauge von dieser Fällung zeigte nach dem Eindampfen, dass eine merkliche Menge Iridium mit dem Platin in Lösung gegangen war. Der Niederschlag von Ammonium-Chloroplatinat wurde nach sorgfältigem Waschen mit Ammoniumformiat reduziert. Das feinverteilte Platin kochte man mit Salzsäure und Salpetersäure getrennt, um die in diesen Säuren löslichen Metalle zu entfernen. Es erwies sich als praktisch unmöglich, auf diese Weise alles Eisen zu beseitigen, da nach achtmaliger Behandlung mit je 50 ccm Salzsäure, wobei man in jedem Falle 2 Stunden gekocht hatte, noch immer in der letzten Lösung Eisen gefunden wurde. Das Platin wurde nun in Königswasser gelöst, der von SCHNEIDER und SEUBERT² empfohlenen Behandlung unterworfen, gefällt und wieder reduziert. Die Behandlung mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wurde sodann wieder-

¹ GRAHAM-OTTOS Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. 4, S. 1153.

² l. c.

holt. Jetzt fand sich nur eine Spur Eisen. Fällung und Reduktion wiederholte man, bis das Platin viermal gefällt war. Sodann reduzierte man das Salz, löste es wie gewöhnlich in Königswasser und elektrolysierte die Lösung bei möglichst niedriger Spannung, bis 90% des Platins abgeschieden waren. Die hierbei benutzte Platinanode wurde vor der Benutzung dick mit elektrolytischem Platin überzogen. Da nach CLASSEN¹ das Iridium zur Abscheidung eine viel höhere Spannung erfordert, als das Platin, so mußte dies Verfahren das Platin von Iridium befreien. Damit das reine Metall nicht wieder mit Iridium oder Eisen aus der Elektrode verunreinigt werden konnte, wurden nur 75% des Niederschlages aufgelöst. Dieses wurde wieder als Ammoniumdoppelsalz gefällt und nach der Reduktion kam es zur Herstellung von Probe IV von Kalium-Chloroplatinat zur Anwendung.

Prof. F. A. SAUNDERS war so freundlich, das Bogenspektrum von Orange bis zum Ultraviolett von einem Teil der Probe I des

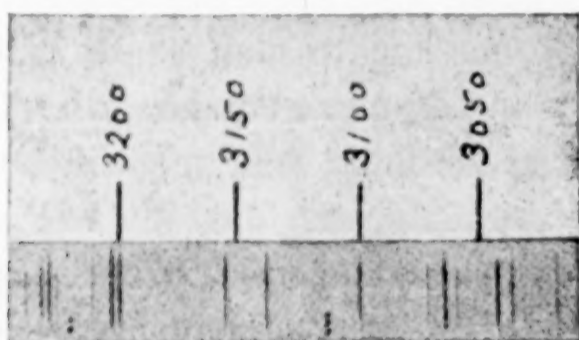


Fig. 1.

Kleiner Teil des Platin-Bogenspektrums (im Ultraviolett) mit dem Konkavgitter photographiert. Zweimal vergrößert. : ist die Stelle einer starken Iridiumlinie, ; die Stelle einer Palladiumlinie, die aber beide nicht vorhanden sind.

Platins unter Anwendung eines Konkavgitters zu photographieren. Er findet keine Anzeichen für die Gegenwart von Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium oder Eisen in dem Platin. Die stärksten Linien von Iridium waren vollständig abwesend, wie aus dem Teil des Spektrums hervorgeht, der in vergrößertem Maßstabe hier wiedergegeben ist (siehe Fig. 1). Wenn das Iridium so vollständig aus dieser Platinprobe entfernt ist, so dürfen wir wohl mit Sicherheit annehmen, daß die anderen Proben die eine noch intensivere Reinigung erfahren hatten, von gleichem Reinheitsgrade sind. Ich möchte hier Herrn Prof. SAUNDERS meinen Dank aussprechen für die freundliche Ausführung dieser Prüfung.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 17 (1884), 2467.

Von PRECHT¹ ist gezeigt worden, daß es fast unmöglich ist, die letzten Spuren von Salpetersäure aus einer Lösung von Chlorplatinsäure zu entfernen, die hergestellt ist durch Auflösung von Platin in Königswasser. Dieser Punkt ist auch von NOYES und WEBER² betont worden, welche angeben, daß sie niemals ein vollkommen reines Kalium-Chloroplatinat aus einer nach diesem Ver-

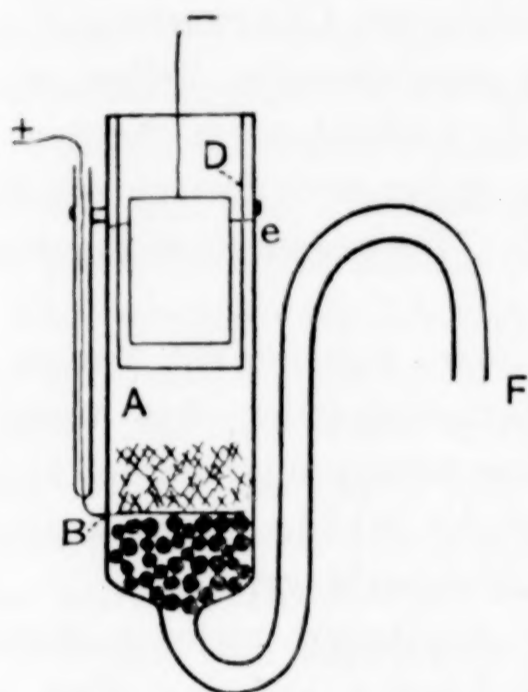


Fig. 2.

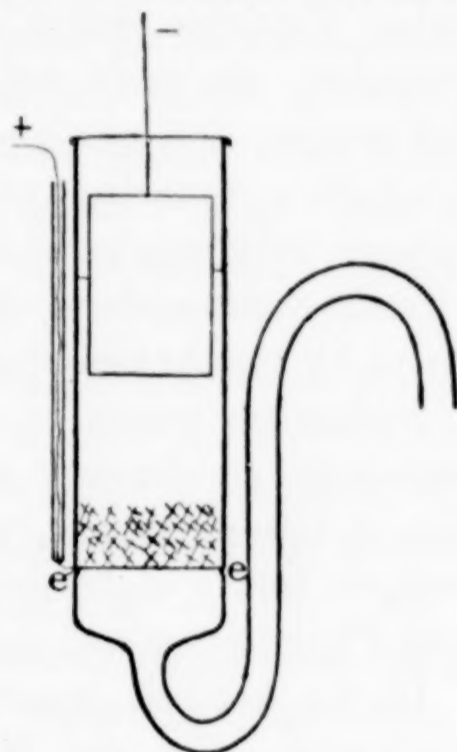


Fig. 3.

fahren hergestellten Säure erhalten haben. Wir hielten es deswegen für den Augenblick für sicherer, die Anwendung von Salpetersäure bei der Bereitung von Chlorplatinsäure ganz zu vermeiden, wenigstens für die Präparate, aus denen das Kalium-Chloroplatinat für die Analyse hergestellt werden sollte. Zur Auflösung des Platins bedienten wir uns der von WEBER³ beschriebenen elektrolytischen Methode. Nach diesem Verfahren liegt das zu lösende Platin auf der Platinanode *B* in dem Rohr *A* (Fig. 2); die Anode wird durch Glasperlen getragen, die den unteren Teil des Rohres füllen. Die Kathode besteht aus Platin und befindet sich innerhalb der porösen Zelle *D*. Das Rohr wird bis zum Punkt *e* mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gefüllt. Beim Durchschicken eines Stromes von etwa 8 Amp. aus dem 110 Voltanschluß geht das Platin rasch in Lösung und die gebildete Chlorplatinsäure kann bei *F* abgehebert werden.

¹ l. c.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* 30 (1908), 13.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* 30 (1908), 29.

Dieser Apparat wurde für den vorliegenden Zweck etwas verändert; zunächst war es wünschenswert, nur eine möglichst kleine Fläche von Glas mit der Lösung in Berührung zu bringen; deswegen wurden keine Glasperlen als Stütze der Anode benutzt. Statt dessen wurden verschiedene Vertiefungen im Rohr an den Punkten angebracht, wie in Fig. 3 gezeigt ist, auf denen die Anode lagerte. Zweitens erwies es sich als unmöglich, eine poröse Zelle zu erhalten, die nicht von der konzentrierten Chlorwasserstoffsäure gelöst wurde. Die uns am saubersten erscheinenden Zellen, welche wir erhalten konnten, und die nach wochenlangem Kochen mit Salzsäure vollkommen weiß aussahen, gaben noch Spuren von Eisen an frische konzentrierte Salzsäure ab. Deswegen kam die poröse Zelle nicht zur Anwendung.

Außerdem schien es möglich zu sein, daß geringe Mengen der Platinanode gleichzeitig mit dem daraufliegenden fein verteilten Platin in Lösung gingen, wodurch diese verunreinigt werden konnte. Deswegen wurde elektrolytisch eine dicke Schicht Platin aus einer reinen Platinlösung auf der Anode niedergeschlagen.

Dieser Apparat wurde vor der Benutzung mehrere Stunden ausgedämpft. Um die Wirkung der Lösung auf das Glas noch weiter zu vermindern, tauchte ich das Rohr während der Benutzung in ein kaltes Wasserbad. Der benutzte Strom war schwach und ging nie über 4 Amp. hinaus.

Kalium-Chlorplatinat. Nachdem jeder Teil des Platins besonders in diesem Apparat durch den elektrischen Strom in Lösung gebracht war, leitete man Chlor — aus reiner Salzsäure und Kaliumpermanganat — durch jede Lösung. Da nicht immer ein beträchtlicher Überschufs von Chlorwasserstoffsäure vorhanden war, so wurde hiervon noch zugesetzt, um jede Neigung zur Hydrolyse des Platinchlorids zu überwinden. Die verschiedenen Lösungen wurden dann so verdünnt, daß sie 1.5 % Platin enthielten und dann wurden sie — natürlich getrennt — gefällt, indem man sie langsam unter fortwährendem Rühren in eine verdünnte Lösung von Kaliumchlorid hineingofs. Die Niederschläge wurden sorgfältig mit Wasser und Alkohol gewaschen und nach möglichst vollständigem Trocknen in Porzellan über Calciumchlorid aufgehoben. Auf diese Weise wurden die Proben I, II, III, IV von Kalium-Chlorplatinat aus den entsprechenden Platinproben hergestellt.

Ammonium-Chlorplatinat. Für die Bereitung des Ammoniumdoppelsalzes wurde das Platin von den Analysen der Proben I

und III des Kaliumsalzes vereinigt und in der oben beschriebenen Weise gelöst. Das Platin von Probe IV wurde ebenfalls besonders gelöst und das Platin ebenso wie beim Kaliumsalz gefällt. Diese Fällungen gaben die Proben I und II von Ammonium-Chlorplatinat.

Kalium- und Ammonium-Bromoplatinat. Das Platin, welches von den Analysen der Chloroplatinate zurückblieb, wurde für die Herstellung der entsprechenden Salze der Bromoplatinsäure verwendet. Es wurde durch den elektrischen Strom in dem beschriebenen Apparat in Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Kalium- und Ammoniumbromidlösungen zur Fällung des Platins waren sehr verdünnt, und die Platinlösung wurde zur Bromidlösung langsam unter fortwährendem Rühren hinzugefügt.

Die verschiedenen Lösungen, aus denen die erwähnten Platinate ausgefällt wurden, waren so verdünnt und die Fällung erfolgte so langsam, daß ich es für unmöglich hielt, daß eine beträchtliche Menge von Kaliumchlorid- oder -bromid oder von den entsprechenden Ammoniumsalzen im Niederschlag eingeschlossen wurde. Daß dagegen beträchtliche Mengen von diesen Salzen mitgerissen werden, wie DITTMAR und M'ARTHUR¹ angeben, wenn die Platinsalze in konzentrierten Lösungen gefällt werden, hat sich in einer Anzahl von Fällen gezeigt. Als wir einige vorläufige Versuche mit diesen Salzen ausführten, fand sich, daß bis 0.5% überschüssiges Kaliumsalz in einem Niederschlag vorhanden sein kann, der in einer 25%igen Lösung von Kaliumbromid gebildet wird.

Silber. Das Verfahren zur Herstellung von reinem Silber lehnte sich eng an die bewundernswerten und vielseitig erprobten Methoden von Prof. RICHARDS an. Ich verfuhr folgendermaßen: Chemisch reines Silbernitrat wurde in reinem Wasser gelöst und aus sehr verdünnter Lösung mit reiner Salzsäure gefällt. Dieser Niederschlag wurde ausgewaschen und in stark alkalischer Lösung mit Invertzucker reduziert. Der benutzte Zucker war im Laboratorium gelöst, filtriert und krystallisiert worden. Das Ätznatrium hatte man elektrolysiert, um Spuren von Eisen zu entfernen. Nach sorgfältigem Waschen löste man das reduzierte Silber in reiner Salpetersäure und teilte die Lösung in 3 Teile, die 3 Silberproben liefern sollten. Der erste Teil wurde wieder mit Salzsäure gefällt; dann folgte Reduktion mit Invertzucker, worauf das reduzierte Metall nach dem Auswaschen auf reinem Kalk vor dem Gebläse geschmolzen

¹ l. c.

wurde. Der Kalk war aus mehrfach umkrystallisiertem Calciumnitrat bereitet, das man mit Ammoniumcarbonat als Carbonat gefällt hatte. Die erhaltenen Silberstücke wurden mit einem sehr schwachen Strom elektrolysiert in einer Lösung von Nitrat, die aus einem Teil dieses Silbers mit Salpetersäure bereitet war. Die abgeschiedenen Silberkrystalle wusch man und schmolz sie dann in einem Schiffchen von reinem Kalk in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 40 mm.

Der zweite Teil des Silbernitrats wurde zweimal aus Platin umkrystallisiert. Er wurde dann reduziert mit Ammoniumformiat, das hergestellt war durch Einleiten von Ammoniakdämpfen aus einem Platinapparat direkt in eine frisch destillierte Lösung von Ameisensäure. Nach dem Auswaschen schmolz man das reduzierte Metall auf Kalk und elektrolysierte es wie den ersten Teil; hierauf folgte Schmelzen im Kalkschiffchen unter Wasserstoff von 40 mm Druck.

Die Behandlung des dritten Teiles der Silbernitratlösung war im Prinzip dieselbe, wie die des zweiten Teiles. Doch kamen hierbei die Silberlösungen niemals mit Glasgefäßen in Berührung. Die Reduktionen erfolgten in einer Silberschale und die Elektrolysen in einem Quarzgefäß. Die endgültige Schmelzung fand unter denselben Verhältnissen wie angegeben statt.

Die beim Schmelzen unter Wasserstoff entstehenden Silberstückchen wurden mit Sand abgescheuert und mit einem sauberen Meißel aus hartem Stahl in geeigneter Weise zerteilt; sodann wurden sie mit warmer verdünnter Salpetersäure gut ausgeätzt. Nach dem Waschen und Trocknen bewahrte man sie bis zur Benutzung in einem Exsiccator auf. Die beschriebenen Präparate gaben die Silberproben Nr. I, II, III.

Das Bogenspektrum von Orange bis Ultraviolett von einem Teil der Probe II des Silbers wurde gleichfalls von Prof. SAUNDERS unter sehr günstigen Bedingungen mit Hilfe eines Konkavgitters photographiert.

Die Resultate zeigen die vollständige Abwesenheit von Kupfer und Eisen in diesen Silberproben.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem zu diesen Untersuchungen benutzten Wasser geschenkt. Es wurde zweimal destilliert, das zweite Mal mit einer Spur Natriumhydroxyd und Kaliumpermanganat. Kondensiert wurde es in reinem Zinn, aufgefangen und aufbewahrt in Jenaer Flaschen mit Glasstopfen. Besondere Sorgfalt wurde

darauf verwendet, daß Staub ausgeschlossen war; benutzt wurde das Wasser immer bald nach der Destillation. Um sicher zu sein, daß keine Chlorionen anwesend waren, wurde jede Probe vor der Benutzung im Nephelometer geprüft.

Die Wage stammte von CHRISTIAN BECKER in Newyork. Sie war besonders für diese Untersuchung beschafft und diente für keinen anderen Zweck. Es ist eine goldplattierte kurzarmige Wage, die bei einer Belastung von 40 g noch 0,02 mg anzeigt. Dies ist für den beabsichtigten Zweck vollkommen ausreichend. Es kann nicht genügend stark betont werden, daß selbst bei Atomgewichtsbestimmungen die Fehler chemischen Ursprunges leicht weit über die Wägefehler hinausgehen. Es kann nur wenig gewonnen werden durch Wägung einiger Tausendstel Milligramme, wenn Hundertstel Milligramme einer unbekannten Verunreinigung in der gewogenen Substanz vorhanden sind.

Die benutzten Gewichte stammen von SARTORIUS und waren mit Gold plattiert. Sie wurden nach der von RICHARDS¹ vorgeschlagenen Methode geeicht und dienten für keinen anderen Zweck.

Die Analyse von Kalium-Chloroplatinat.

Aus einer vollständigen Analyse des Kalium-Chloroplatinats kann man erhebliche Aufklärung über die Reinheit der Verbindung erhalten. Wenn das Salz am Anfang wasserfrei gewogen werden kann, und nach der Reduktion mit Wasserstoff das verbleibende Platin gewogen und Kaliumchlorid und freigemachtes Chlor getrennt bestimmt werden können, so ist aus den Beziehungen zwischen diesen Bestandteilen abzuleiten, welche von ihnen etwa im Überschufs vorhanden ist oder durch eine Verunreinigung ersetzt wird. Nur mit einem reinen Salz, das genau die durch die Formel dargestellte Zusammensetzung hat, werden die verschiedenen gefundenen Verhältnisse zwischen den Bestandteilen denselben Wert für das Atomgewicht liefern. Leider werden wir hier sogleich vor die Tatsache gestellt, daß das Salz, welches ja aus wässriger Lösung gefällt ist, unbedingt etwas Mutterlauge in den Krystallen eingeschlossen enthalten muß; und eine vollständige Vertreibung dieses Wassers kann, wie RICHARDS² gezeigt hat, nur durch vollständige Zerstörung der Krystalle erfolgen. Es bleibt nur zu erwägen, ob das fragliche Salz

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 22 (1900), 144.

² *Proc. Am. Phil. Soc.* 42 (1903), 28.

vor der Wägung von Feuchtigkeit bis auf eine unmerkliche Menge befreit werden kann.

Zunächst haben wir es hier mit einem Salz zu tun, das als Niederschlag in außerordentlich feiner Verteilung erhalten wird. Da es sehr weich ist, so kann es noch zu einem feineren Pulver zerrieben werden, ohne daß Gefahr besteht, es mit Teilen des Pistills oder der Reibschale zu verunreinigen. Nach dieser Behandlung müßten scheinbar alle Zellen in den Krystallen bis auf die kleinsten aufgebrochen sein. Weiterhin kann man, wie unten gezeigt werden wird, das Salz in diesem feinverteilten Zustande bis dicht an 400° erhitzen und in einem trockenen Luftstrom einfüllen. Es scheint, als ob unter diesen Bedingungen keine sehr große Menge Feuchtigkeit im Salz zurückbleiben kann. Obwohl demnach die Resultate der Wägungen des Salzes mitgeteilt sind und als Prüfung auf die Reinheit von Nutzen sein können, werden trotzdem die Atomgewichte aus den Verhältnissen, in denen das ursprüngliche Gewicht des Salzes auftritt, nicht zur Bestimmung des Endwertes herangezogen.

Das analytische Verfahren ist nun folgendes: Zwei Wägeschälchen, deren Gewicht sich um nicht mehr als 0.2—0.3 unterscheidet und 2 Porzellanschiffchen, die derselben Bedingung genügen, werden ausgewählt. Das eine Schälchen mit Schiff enthält das zu wägende Salz, das andere dient als Tara. Auf diese Weise entfällt die Notwendigkeit, Korrekturen für das Vakuum (Auftrieb) vorzunehmen, abgesehen von dem zu wägenden Salz. Da die Schälchen von demselben Glas hergestellt sind, so können wir annehmen, daß die auf der Oberfläche kondensierten Feuchtigkeitsmengen bei beiden dieselben sind. Nach sorgfältigem Trocknen und längerem Aufbewahren im Exsiccator wird die Gewichts Differenz zwischen den beiden Sätzen von Apparaten genau bestimmt. Ein Schiffchen wird sodann mit dem zu analysierenden Salz gefüllt und in das Verbrennungsrohr von RICHARDS Füllapparat¹ gebracht; ebenfalls werden Schälchen und Stopfen, die zu diesem Schiffchen gehören, an ihre Stelle gebracht. Ein Strom von trockener reiner Luft, getrocknet durch eine Säule Phosphorpentoxyd von 18 Zoll Länge, wird durch den Apparat geleitet und das Verbrennungsrohr, welches durch den Asbestofen geht, wird sorgfältig erhitzt. Der Apparat, durch den die Luft bei der Reinigung und Trocknung hindurchgeht, besteht vollständig aus Glas, so daß die trockene Luft überhaupt nicht mit Gummi in Berührung kommt.

¹ *Proc. Am. Acad.* 32 (1896), 55.

Die Temperatur des Asbestofens wird jetzt allmählich auf 380 bis 400° gesteigert.

Durch Leiten der entweichenden Luft durch eine Silbernitratlösung und Prüfung dieser Lösung im Nephelometer zeigte sich, daß bei 100—150° etwas Chlorwasserstoffsäure abgegeben wird. Zwischen diesen Temperaturen schien die ganze Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben zu werden. Die Beobachtungen von NOYES und WEBER¹ über die Beständigkeit von reinem Kalium-Chlorplatinat bei hohen Temperaturen fand sich bestätigt und es zeigte sich, daß das Salz unter trockener Luft bis 400° erhitzt werden konnte, ohne daß Zersetzung eintrat. Das Salz wurde zwischen 380 und 400° ungefähr 2 Stunden gehalten. Schiffchen nebst Inhalt liefs man dann abkühlen, und während noch der Luftstrom durch den Apparat ging, brachte man sie ins Wägegläschen und dann in den Exsiccator. Nach zweistündigem Verweilen im Exsiccator wird das Salz in seinem Gläschen gewogen und ist dann zur Reduktion fertig.

Um sicherzustellen, daß durch weiteres Erhitzen aus dem Salz nichts mehr entfernt werden konnte, wurde es verschiedene Male nochmals erhitzt und in der üblichen Weise abermals gewogen. Es zeigte sich aber keine Gewichtsänderung. Die Ergebnisse eines solchen Experimentes werden genügen:

Gewicht des Salzes nach erstem Erhitzen	2.20469
Gewicht nach weiterem dreistündigen Erhitzen . .	2.20468

Die Silbernitratlösung, durch die die entweichende Luft hindurchging, zeigte nicht die Gegenwart von Chlorionen. Es ist klar, daß sich nichts aus dem Salz verflüchtigt hat, während es auf hohe Temperaturen erhitzt wird.

Das gewogene Salz wird nun in das Verbrennungsrohr des Reduktionsapparates gebracht und vorsichtig in reinem Wasserstoff erhitzt. Der für diesen Zweck benutzte Wasserstoff wurde hergestellt durch Elektrolyse einer Lösung von Bariumhydroxyd. Das Gas ging zuerst über erhitzten Platinschwamm, wo etwa vorhandener Sauerstoff verbrennen mußte, sodann passierte es ein 18 Zoll langes Rohr, das dicht mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd vollgepackt war, und kam schließlich durch ein mit reinem Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr in das Verbrennungsrohr. Da der Apparat vollständig aus Glas bestand, so kam der Wasserstoff nirgends in Be-

¹ l. c.

rührung mit Gummi. Die bei der Reduktion des Salzes gebildete Chlorwasserstoffsäure ging zuerst durch das Rohr A (Fig. 4), welches ungefähr $\frac{1}{2}$ ccm Wasser enthielt. Dies Wasser dient dazu, das etwa während der Reduktion verflüchtigte Kaliumchlorid zu absorbieren. Von hier geht das Gas in 2 Flaschen mit Wasser, in denen die Chlorwasserstoffsäure vollständig absorbiert wird.

Die Temperatur, bei der die Reduktion im Wasserstoff stattfindet, ist für die günstig gelegenen Teile des Salzes relativ niedrig. Es erforderte jedoch immer eine höhere Temperatur, um die Reaktion

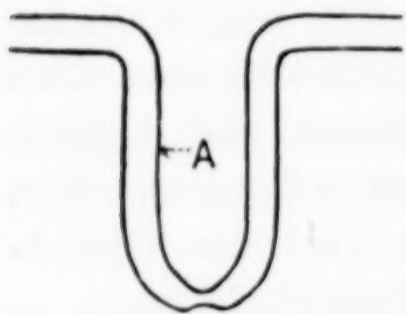


Fig. 4.

zu Ende zu bringen, und zwar waren für das Kaliumsalz ungefähr 350° erforderlich. Selbst bei dieser Temperatur verflüchtigte sich gewöhnlich etwas Kaliumchlorid und kondensierte sich an den oberen Teilen des Rohres.

Es war niemals notwendig, das Erhitzen so lange fortzusetzen, daß sich das Platinschwarz in Platinschwamm verwandelte. Es wusch sich natürlich viel leichter aus in Form des

porösen Platinschwarzes als in Form des Schwammes.

Wenn die Reduktion des Salzes vollständig zu sein schien, liefs man Platinschwarz und Kaliumchlorid im Wasserstoffstrom abkühlen, wobei natürlich das Platin eine grofse Menge dieses Gases absorbierte. Nach dem Abkühlen wurde es wieder erhitzt, bis ein grofser Teil des Wasserstoffs ausgetrieben war. Diese Behandlung sichert eine vollständige Reduktion des Salzes, da sie den Wasserstoff mit der ganzen Masse in innige Berührung bringt; gleichzeitig dient sie dazu, das Platinschwarz von gasförmigem Chlorwasserstoff zu befreien, der sonst bei der hohen Temperatur zurückgehalten werden könnte.

Nachdem auf diese Weise die vollständige Reduktion des Chloroplatinats und die Entfernung des Chlorwasserstoffs gesichert ist, wird das Wasser in der Kugel A sorgfältig in die Absorptionsapparate verdampft und ein etwa vorhandener Rückstand vorsichtig erhitzt.

Das Platinschwarz mufs nun durch Auswaschen von Kaliumchlorid befreit werden, was einer der schwierigsten Teile der ganzen Analyse ist. Platin und Chlorid werden in eine Platinschale gespült und hier mit mehreren Portionen destilliertem Wasser zum Sieden erhitzt. Wie bereits SEUBERT¹ gezeigt hat, ist das Platin, welches

¹ l. c.

man bei möglichst niedriger Temperatur reduziert hat, in so fein verteilter Form, daß es kaum vom Filter zurückgehalten wird. Andererseits finden wir, daß es nach Erhitzen auf hohe Temperaturen, bei denen es zusammenbackt und sich leicht filtriert, mit dem Kaliumchlorid so verbunden ist, daß sehr häufige Behandlung mit siedendem Wasser notwendig wird. Wenn man wiederum diese Behandlung zu lange fortsetzt, so wird das Platin mehr oder weniger kolloidal und kann dann nicht filtriert werden. Es zeigte sich, daß die Gegenwart von etwas Kaliumnitrat im Waschwasser die Bildung von kolloidalem Platin stark verzögerte und eine viel ausreichendere Behandlung mit siedendem Wasser ermöglichte.

Wenn das Platin in dieser Weise durch Waschen vom Kaliumchlorid befreit ist, wird es in ein tariertes Platinschiffchen gebracht, welches man in die Verbrennungsröhre des Reduktionsapparates schiebt. Hier wird es im Wasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt, wobei es vollständig in Platinschwamm übergeht. Nach dem Kühlen in Wasserstoff bringt man es in den Exsiccator und wägt es. Diese Erhitzung und Umwandlung des Platinschwarzes in einer Wasserstoffatmosphäre erschien notwendig, um sicherzustellen, daß keine Oxydation des Platins in feinverteilter Form stattfände. Bei höheren Temperaturen ist es wahrscheinlich, daß Platin selbst in kohärenter Form langsam oxydiert, und für die feinverteilte Form wird dies voraussichtlich auch bereits bei niedriger Temperatur stattfinden.

Eine zweite Wägung des Platins fand statt, nachdem es an der Luft auf die höchste mit dem Bunsenbrenner erreichbare Temperatur erhitzt war. Diese zwei Wägungen gaben immer identische Resultate, wie die folgenden Daten zeigen.

- Nr. 1. Nach Erhitzen in Wasserstoff, 1. Wägung,
Zusatz zur Tara 0.85094.
Nach Erhitzen in Luft auf 950°, 1. Wägung,
Zusatz zur Tara 0.85092.
- Nr. 2. Nach Erhitzen in Wasserstoff, 1. Wägung,
Zusatz zur Tara 0.61483.
Nach Erhitzen in Luft auf 950°, 1. Wägung,
Zusatz zur Tara 0.61483.

Aus einer Prüfung der bekannten Untersuchungen über die Okklusion von Gasen durch die verschiedenen Formen des Platins schien durchaus nicht mit Sicherheit hervorzugehen, daß nicht eine

Gasmenge, die sich bei Atomgewichtsuntersuchungen bemerklich machen könnte, in dem bei Atmosphärendruck abgekühlten Platin absorbiert werden kann. Eine große Anzahl von Forschern haben sich mit dieser Erscheinung beschäftigt. Es sind zu nennen die Untersuchungen von GRAHAM,¹ SMITH,² GLADSTONE und TRIBE,³ BERTHELOT,⁴ TRAUBE,⁵ BERLINER,⁶ NEUMANN und STREINTZ,⁷ WILM⁸ und MOND, RAMSAY und SHIELDS.⁹ Die letzteren, MOND, RAMSAY, und SHIELDS, schlossen aus einer sehr sorgfältigen Untersuchung, daß Platinschwarz beim Erhitzen auf Rotglut in einem Vakuum alle okkludierten Gase abgibt. Um festzustellen, ob es notwendig sei, den Platinschwamm im Vakuum zu erhitzen und zu wägen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Einige Gramm Platinschwamm brachte man in ein Platinschiffchen und wog sie sorgfältig. Schiffchen und Schwamm wurden dann in ein Hartglasrohr gebracht und dieses durch einen Stopfen und eine Quecksilberverbindung mit der Töplerpumpe verbunden. Man evakuierte das Rohr auf einige Tausendstel Millimeter Druck und erhitze es mit dem Schiffchen und dem Schwamm, bis das Glas anfang, weich zu werden. Die Pumpe wurde während des Erhitzens des Rohres wieder angestellt und alles Gas, das ausgetrieben werden konnte, weggepumpt. Schiffchen und Schwamm liefs man dann abkühlen und schmolz das Rohr an einer ausgezogenen Stelle ab. Nach längerem Verweilen im Exsiccator wog man das Schiffchen mit Schwamm, wobei als Tara ein Rohr von derselben Glassorte und demselben Durchmesser zur Verwendung kam wie das erhitze Rohr, und welches unter demselben Druck abgeschmolzen wurde.

Das erste Rohr wurde nunmehr unter Bedingungen, die gegen jeden Glasverlust sicherten, an einer vor der Erhitzung angebrachten Schnittstelle aufgebrochen, Platinschiffchen und Schwamm herausgezogen und das Glas gewogen. Da das als Tara benutzte Rohr für diese Wägung aufgebrochen war, so brauchte nur eine geringe

¹ *Proc. Roy. Soc.* **16** (1868), 422.

² *Chem. News* **31** (1875), 55.

³ *Journ. Chem. Soc.* **35** (1879), 172.

⁴ *Compt. rend.* **94** (1882), 1377.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **15** (1882), 2854.

⁶ *Pogg. Ann. d. Phys.* [2] **33** (1888), 289.

⁷ *Monatsh. Chem.* **11** (1891), 642.

⁸ *Journ. Russ. Chem. Ges.* **24** I (1892), 241.

⁹ *Proc. Roy. Soc.* **58** (1895), 242.

Vakuumkorrektion angebracht zu werden, wenn die beiden Rohre sorgfältig ausgewählt waren. Wir haben jetzt alle erforderlichen Daten zur Auffindung der Gewichts-differenz zwischen dem in Luft erhitzten, abgekühlten und gewogenen Platin und dem in gleicher Weise im Vakuum behandelten Metall. Verschiedene derartige Versuche gaben negative Resultate, indem sich zeigte, daß die Gewichts-differenz des Platins unter verschiedenen Bedingungen nicht größer war als die Versuchsfehler der Bestimmung.

In einem Falle fand sich, daß

Platinschiffchen und Schwamm in Luft abgekühlt wog 4.20520

„ „ „ im Vakuum „ „ 4.20516.

Da wir sowohl die Silbermenge, die für die Fällung erforderlich war, wie auch die Menge des gebildeten Silberchlorids zu kennen wünschten, haben wir zwei Teile Silber sorgfältig abgewogen, den einen für die Fällung des Chlors in der Salzsäure, den anderen für die Fällung des Chlors im Kaliumchlorid. Ein geringer Überschufs an Silber von 2—3 mg kam in jedem Falle zur Anwendung. Das Silber wurde in Salpetersäure aufgelöst, wobei man mit größter Sorgfalt darauf achtete, daß durch die entweichenden Dämpfe kein mechanischer Verlust an Silber stattfand.

Alle Lösungen wurden vor dem Mischen auf sehr geringe Konzentration gebracht und das Silbernitrat wurde sehr langsam und unter fortwährendem Rühren in die Chloridlösungen hineingegossen. Nach vollständiger Fällung wird das Silberchlorid mit der Lösung etwa eine halbe Stunde heftig geschüttelt und bleibt dann wenigstens 10 Stunden vor der Filtration stehen. Aktinisches Licht wird natürlich vollständig von dem Silberchlorid ferngehalten. Die Lösungen wurden durch Goochtiiegel von Platin filtriert, wobei eine Schicht von gutem italienischen Asbest angewendet wurde. Es ist kaum erforderlich, zu bemerken, daß der Asbest mit Salzsäure und Salpetersäure ausgekocht und sorgfältig gewaschen war. Nach dem Auswaschen wurden die Niederschläge zuerst 1 Stunde bei 100° und dann 3 Stunden bei 150° in einem elektrischen Ofen getrocknet.

Ein Platintiegel, der den Filtertiegeln dem Gewicht nach fast gleich war, und ungefähr dieselbe Menge Asbest enthielt, die man für die Filterschicht brauchte, wurde bei der Wägung der Goochtiiegel immer als Tara verwendet.

Die Feuchtigkeit, die wie RICHARDS und WELLS¹ gezeigt haben,

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 475.

auch in dem bei 150° getrockneten Silberchlorid vorhanden ist, wurde in der Weise bestimmt, daß man das Silberchlorid nach der Wägung im Goochtiiegel ohne anhängenden Asbest in einen Porzellantiiegel brachte, diesen wog, dann den Inhalt bis zum Schmelzen erhitzte und abermals wog. Der Gewichtsverlust wird als Korrektion an den vorher bestimmten Gewicht des Silberchlorids angebracht.

Die kleinen Asbestfasern, die beim Filtrieren von der Asbestschicht losgerissen waren, wurden auf einem kleinen aschefreien Filter gesammelt und verglüht. Das Gewicht derselben kam als zweite Korrektion an dem Gewicht des Silberchlorids in Betracht. Offenbar ist das Zeichen dieser Korrektion dem der vorhergehenden entgegengesetzt.

Leider ist Silberchlorid merklich löslich in Wasser und deswegen muß die in dem angewandten Waschwasser gelöste Menge bestimmt werden. Sowohl das Silberchlorid in dem Waschwasser, wie auch das bei der Fällung überschüssige Silber wurde mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Das bei dieser Untersuchung benutzte Instrument stammte von Kny & Scherrer und bewährte sich sehr gut. Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, daß die Vergleichslösungen soviel wie möglich in jede Einzelheit der zu analysierenden Lösung entsprachen; man ließ auch hinreichend lange Zeit verstreichen, bevor die Opaleszenz der beiden Lösungen endgültig verglichen wurde.

Um die Gewichte der verschiedenen Substanzen auf das Vakuum zu reduzieren, mußten die spezifischen Gewichte bekannt sein. Für Silber sowie Silberchlorid und -bromid sind diese Konstanten mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Das spezifische Gewicht von Platinschwamm wurde von neuem bestimmt und ein etwas niedrigerer Wert als die bisher angenommenen gefunden. Für die Platinsalze wurden neue Messungen mit Toluol als Pyknometerflüssigkeit ausgeführt. KAHLBAUMS Toluol wurde über Natrium getrocknet und destilliert. 21.5570 g dieser Flüssigkeit nahmen bei 24° dasselbe Volumen ein, wie 25.0120 g Wasser bei 4° . Dies gibt ein spezifisches Gewicht von 0.8618 für das Toluol bei 24° bezogen auf 4° . Durch Digestion eines Teiles von jedem Salz mit Toluol und Verdampfen eines Teiles der Flüssigkeit in einer Platinschale zeigte sich, daß die Salze nicht in Toluol sich lösten. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zusammen mit den Korrekturen für alle gewogenen Substanzen. Bei den Platinsalzen ist jedes Resultat das Mittel aus zwei Bestimmungen.

Tabelle 1.
Spezifische Gewichte.

Salz	Gewicht des Salzes	Gewicht des verdrängten Toluols	Spez. Gew. des Salzes	Korrektion für 1 g Substanz
K_2PtCl_6	1.6712	0.4116	3.499	+0.00020
$(NH_4)_2PtCl_6$	1.4563	0.4137	3.034	+0.00026
K_2PtBr_6	1.4787	0.2736	4.658	+0.00012
$(NH_4)_2PtBr_6$	1.3210	0.2669	4.265	+0.00015
Pt	—	—	21.16	—0.00009
Ag	—	—	10.49 ¹	—0.00003
AgCl	—	—	5.55 ¹	+0.00007
AgBr	—	—	6.473 ¹	+0.00004

Die Ergebnisse der Analysen von Kalium-Chloroplatinat, sowie die aus diesen Daten abgeleiteten Verhältnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, welche alle nach Beendigung der vorläufigen Arbeiten ausgeführten Analysen umfassen. Von den Ver-

Tabelle 2.
Resultate der Analysen von Kalium-Chloroplatinat.

Nr. des Versuches	Präparat		Gewicht des K_2PtCl_6 im Vakuum	Gewicht des Pt im Vakuum	Gewicht von 4 AgCl im Vakuum	Gewicht von 2 AgCl im Vakuum	Gewicht von 4 Ag im Vakuum	Gewicht von 2 Ag im Vakuum
	K_2PtCl_6	Silber						
1	I.	II.	1.43605	0.57667	1.69324	0.84690	1.27475	0.63722
2	I.	I.	1.69914	0.68226	2.00402	1.00172	1.50834	0.75401
3	I.	I.	2.11830	0.85062	2.49836	1.24894	1.88046	0.93993
4	II.	I.	2.49734	1.00287	2.94462	1.47249	2.21626	1.10841
5	II.	II.	—	0.86012	—	1.26271	—	0.95030
6	II.	II.	2.20619	0.88588	2.60135	1.30106	1.95842	0.97909
7	III.	III.	1.70600	0.68486	2.01201	1.00580	—	—
8	III.	III.	1.74397	0.70018	2.05691	1.02820	1.54816	0.77402
9	III.	II.	2.06137	0.82789	2.43096	1.21526	1.82982	0.91481
10	IV.	II.	2.34095	0.93991	2.76105	1.38034	2.07759	1.03868
11	IV.	II.	1.54787	0.62150	1.82560	0.91266	1.37391	0.68702
12	IV.	III.	1.95944	0.78694	2.31070	1.15522	1.73902	0.86967
18	IV.	III.	2.28366	0.91697	2.69304	1.34636	2.02640	1.01338
24	IV.	II.	2.27441	0.91320	2.68244	1.34093	2.01870	1.00924

¹ RICHARDS und WELLS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 459.

² BAXTER und HINES, *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 220.

suchen Nr. 5 und 7 fehlen einzelne Teile, die durch Zufall verloren gingen. Die bei den Berechnungen benutzten Atomgewichtswerte für Chlor, Silber und Kalium sind bereits oben angegeben.

Tabelle 3.

Verhältnisse aus den Analysen von Kalium-Chloroplatinat.
Vergleich von Platin mit Kalium-Chloroplatinat und mit Silberchlorid.

Nr. des Versuchs	Teile Pt=100.00 Teile K_2Cl_6	Atomgewicht von Platin	Teile Pt=100.00 Teile 4 AgCl	Atomgewicht von Platin	Teile Pt=100.00 Teile 2 AgCl	Atomgewicht von Platin	Teile K_2PtCl_6 = 100.00 Teile 4 AgCl	Atomgewicht von Platin	Teile K_2PtCl_6 = 100.00 Teile 2 AgCl	Atomgewicht von Platin
1	67.103	195.25	34.057	195.27	68.092	195.20	84.811	195.29	169.57	195.13
2	67.094	195.22	34.045	195.19	68.109	195.25	84.787	195.15	169.62	195.29
3	67.101	195.24	34.047	195.21	68.107	195.25	84.788	195.16	169.61	195.25
4	67.105	195.26	34.058	195.27	68.107	195.24	84.810	195.29	169.60	195.16
5	67.118	195.29	—	—	68.117	195.27	—	—	169.61	195.25
6	67.096	195.23	34.055	195.25	68.089	195.19	84.810	195.28	169.57	195.14
7	67.068	195.15	34.039	195.16	68.091	195.20	84.791	195.18	169.62	195.28
8	67.081	195.18	34.040	195.17	68.098	195.22	84.786	195.15	169.61	195.26
9	67.118	195.29	34.056	195.26	68.125	195.29	84.797	195.21	169.62	195.29
10	67.087	195.20	34.042	195.18	68.093	195.20	84.785	195.14	169.59	195.21
11	67.090	195.21	34.044	195.19	68.098	195.22	84.787	195.15	169.60	195.23
12	67.116	195.29	34.056	195.26	68.120	195.28	84.799	195.22	169.62	195.28
18	67.094	195.22	34.050	195.22	68.107	195.25	84.799	195.22	169.62	195.28
24	67.087	195.20	34.045	195.19	68.102	195.23	84.789	195.18	169.62	195.27
Mittel:	67.097	195.23	34.049	195.21	68.104	195.24	84.795	195.20	169.61	195.24

Aus den angeführten Ergebnissen scheint hervorzugehen, daß die Methoden für die Reinigung des Platinsalzes Produkte von beträchtlichem Reinheitsgrade geliefert haben, oder daß eine besondere Verunreinigung in jeder Probe von derselben Gröfse vorhanden ist, was eine ziemlich unwahrscheinliche Vermutung wäre. Die verschiedenen Proben sind wahrscheinlich nicht alle von demselben Reinheitsgrade, aber die Menge der Verunreinigung ist nicht so groß, daß dadurch der Wert für das Atomgewicht über die anzunehmende Fehlergrenze beeinflusst werden könnte. Dieses scheint auch für die verschiedenen Silberpräparate zu gelten.

Vergleichen wir die Werte aus den verschiedenen Verhältnissen, so tritt nicht hervor, daß ein besonderes Verhältnis übereinstimmend einen höheren oder niederen Wert ergibt als ein anderes, was wohl am meisten für die Reinheit der Salze und die Genauigkeit der

Tabelle 4.

Verhältnisse aus den Analysen von Kalium-Chloroplatinat.
Vergleich von Silber mit Platin und mit Kalium-Chloroplatinat.

Nr. des Versuchs	Teile Pt = 100.00 Teile 4 Ag	Atomgewicht von Platin	Teile Pt = 100.00 Teile 2 Ag	Atomgewicht von Platin	Teile $K_2PtCl_6 = 100.00$ Teile 4 Ag	Atomgewicht von Platin	Teile $K_2PtCl_6 = 100.00$ Teile 2 Ag	Atomgewicht von Platin
1	45.238	195.21	90.498	195.25	112.65	195.15	225.36	195.27
2	45.233	195.19	90.484	195.23	112.65	195.14	225.35	195.24
3	45.235	195.20	90.498	195.26	112.65	195.13	225.37	195.28
4	45.251	195.27	90.478	195.22	112.68	195.28	225.31	195.16
5	—	—	90.510	195.29	—	—	225.36	195.27
6	45.234	195.20	90.480	195.22	112.65	195.15	225.33	195.20
8	45.227	195.16	90.460	195.18	112.65	195.13	225.31	195.17
9	45.244	195.24	90.499	195.26	112.65	195.16	225.33	195.21
10	45.240	195.22	90.488	195.24	112.68	195.19	225.37	195.29
11	45.236	195.20	90.463	195.18	112.66	195.19	225.30	195.14
12	45.252	195.27	90.487	195.24	112.68	195.25	225.31	195.16
18	45.251	195.25	90.486	195.23	112.70	195.29	225.35	195.25
24	45.237	195.21	90.484	195.23	112.67	195.21	225.36	195.26
Mittel:	45.240	195.22	90.486	195.23	112.66	195.19	225.34	195.22

Analyse spricht. Wenn z. B. Kaliumchlorid in merklichen Mengen während der Fällung eingeschlossen wäre, so würde das Verhältnis $2AgCl:Pt$ immer ein zu niedriges Resultat ergeben, oder wenn $PtCl_4$ eingeschlossen wäre, so würde man einen zu hohen Wert erhalten. Würde man nach dem Erhitzen auf 380° Wasser in dem Salz zurückbleiben, so müßte das Verhältnis $K_2PtCl_6:Pt$ einen zu niedrigen Wert für das Atomgewicht liefern. Für den Fall, daß Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird, lieferte dies Verhältnis einen zu hohen Wert, während das Verhältnis $4AgCl:Pt$ noch höher wäre. Wenn andererseits bei der Analyse das Kaliumchlorid aus dem Platin nicht vollständig ausgewaschen wäre, so müßte das Verhältnis $2AgCl:Pt$ aus zwei Gründen ein zu hohes Resultat liefern, weil nämlich erstens zu wenig Silberchlorid gefunden wird und zweitens sich das Gewicht des Platins erhöht. Wäre während des Erhitzens etwas Kaliumchlorid in die Chlorwasserstoff-Absorptionsgefäße getrieben, so würde das Verhältnis $2AgCl:Pt$ einen zu hohen, und das Verhältnis $4AgCl:Pt$ einen entsprechend zu niedrigen Wert liefern.

Die Analysen von Ammonium-Chloroplatinat und -Bromoplatinat.

Die Analyse der Ammoniumsalze erfolgte im grofsen und ganzen in derselben Weise wie die der Kaliumsalze. Nur konnte hier das Salz nicht zur Vertreibung des eingeschlossenen Wassers auf ebenso hohe Temperatur erhitzt werden. Die reinste Probe, die ich herstellen konnte, zeigte oberhalb 185° geringe Zersetzung. Alle Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure schien bis 150° ausgetrieben zu werden. Nichtsdestoweniger wurden, da die Salze noch eine merkliche Wassermenge enthalten konnten, die Atomgewichtswerte, die man aus den Verhältnissen erhielt, in denen das Gewicht des ursprünglichen Salzes auftritt, nicht bei der Berechnung des letzten Mittelwertes berücksichtigt. Wegen der niedrigen Temperatur, bei der sich Ammoniumchlorid oder -bromid verflüchtigt, und wegen der dadurch entstehenden Schwierigkeit, zu verhindern, dafs etwas von diesen Salzen mit in die Absorptionsgefäfsse für Halogenwasserstoff geführt wird, hielt ich es für richtiger, Ammoniumchlorid oder -bromid

Tabelle 5.
Resultate der Analyse von Ammonium-Chloroplatinat.

Ver- suchs- Nr.	Präparat		Gewicht von (NH ₄) ₂ PtCl ₆ im Vakuum	Gewicht von Platin im Vakuum	Gewicht v. 6 AgCl im Vakuum	Gewicht v. 6 Ag im Vakuum
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	Silber				
13	I.	II.	* 1.75088	0.76976	3.39181	2.55181
14	I.	II.	1.36500	0.59997	2.64317	1.99014
15	II.	I.	1.15060	0.50585	2.22810	1.67695
16	II.	I.	1.27475	0.56049	2.46936	1.85794
17	II.	I.	2.54096	1.11688	4.92047	3.70420

Tabelle 6.
Verhältnisse aus den Analysen vom Ammonium-Chloroplatinat.
Vergleich von Platin und Ammonium-Chloroplatinat mit Silber und Silberchlorid

Nr. des Versuchs	Teile Pt=100.00 Teile (NH ₄) ₂ Cl ₆		Atomgewicht von Platin	Tle. Pt=100.00 Teile 6 AgCl		Atomgewicht von Platin	Tle. (NH ₄) ₂ PtCl ₆ = 100.00 Teile 6 AgCl		Atomgewicht von Platin	Tle. Pt=100.00 Teile 6 Ag		Atomgewicht von Platin	Tle. (NH ₄) ₂ PtCl ₆ = 100.00 Teile 6 Ag		Atomgewicht von Platin
13	78.457	195.22	22.695	195.18	51.621	195.12	30.165	195.25	68.613	195.29					
14	78.424	195.14	22.699	195.22	51.643	195.31	30.147	195.14	68.588	195.13					
15	78.457	195.28	22.703	195.25	51.640	195.29	30.165	195.25	68.613	195.29					
16	78.471	195.26	22.698	195.21	51.623	195.14	30.167	195.27	68.611	195.28					
17	78.428	195.15	22.699	195.22	51.641	195.29	30.152	195.17	68.597	195.19					
Mittel:	78.447	195.21	22.699	195.22	51.634	195.23	30.159	195.22	68.604	195.24					

mit der entsprechenden Säure zusammenzurechnen. Die aus diesen Analysen erhaltenen Resultate nebst den daraus abgeleiteten Verhältnissen sind in den folgenden Tabellen (5—8) enthalten. Die bei der Berechnung benutzten Atomgewichtswerte für Stickstoff, Wasserstoff und Brom sind bereits oben angeführt.

Tabelle 7.

Resultate der Analyse von Ammonium-Bromoplatinat.

Nr. des Versuchs	Silberprobe	Gewicht von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ im Vakuum	Gewicht v. Pt im Vakuum	Gewicht v. 6 AgBr im Vakuum	Gewicht von 6 Ag im Vakuum
19	I.	1.83860	0.50497	2.91430	1.67448
20	II.	2.31057	0.63437	3.66269	2.10370
21	II.	2.33965	0.64272	3.70900	2.13049

Tabelle 8.

Verhältnisse aus den Analysen von Ammonium-Bromoplatinat.

Vergleiche von Platin und Ammoniak-Bromoplatinat mit Silber und Silberbromid.

Nr. des Versuchs	Tle. Pt = 100.00 Tle. $(\text{NH}_4)_2\text{Br}_6$	Atomgewicht von Platin	Tle. Pt = 100.00 Teile 6 AgBr	Atomgewicht von Platin	Tle. $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ = 100.00 Teile 6 AgBr	Atomgewicht von Platin	Tle. Pt = 100.00 Teile 6 Ag	Atomgewicht von Platin	Tle. $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ = 100.00 Teile 6 Ag	Atomgewicht von Platin
19	37.865	195.23	17.327	195.25	63.089	195.28	30.157	195.20	109.801	195.13
20	37.846	195.13	17.320	195.16	63.084	195.23	30.154	195.18	109.829	195.30
21	37.876	195.29	17.329	195.26	63.080	195.19	30.168	195.27	109.817	195.22
Mittel:	37.862	195.25	17.325	195.22	63.084	195.23	30.160	195.21	109.819	195.22

Die Analyse von Kalium-Bromoplatinat.

Es wurde gefunden, daß das Kalium-Bromoplatinat noch stabiler ist, als das Chloroplatinat. Es konnte beliebig lange Zeit in reiner trockener Luft auf 400° erhitzt werden, ohne daß die geringste Zersetzung eintrat. Infolgedessen muß vor der Wägung alles Wasser bis auf unmerkliche Mengen ausgetrieben sein. Dies Salz war etwas schwieriger in Wasserstoff zu zersetzen als das Chloroplatinat, und das reduzierte Platin mußte mehrere Male mit dem okkludierten Wasserstoff in der oben beschriebenen Weise ausgewaschen werden, bevor aller Bromwasserstoff vertrieben war. Die Analysenmethode war den vorher benutzten sehr ähnlich. Das im Kaliumbromid zu-

Tabelle 11.

Vergleich von Silber mit Platin und mit Kalium-Bromoplatinat.

Nr. des Versuchs	Teile Pt = 100.00 Teile 4 Ag	Atomgewicht von Platin	Teile Pt = 100.00 Teile 2 Ag	Atomgewicht von Platin	Teile K ₂ PtBr ₆ = 100.00 Teile 4 Ag	Atomgewicht von Platin	Teile K ₄ PtBr ₆ = 100.00 Teile 2 Ag	Atomgewicht von Platin
22	45.226	195.16	90.456	195.17	174.50	195.27	349.01	195.29
23	45.233	195.19	90.470	195.20	174.47	195.14	348.95	195.15
25	45.251	195.26	90.491	195.25	174.49	195.21	348.94	195.13
26	45.243	195.24	90.502	195.27	174.46	195.13	348.99	195.24
27	45.251	195.27	90.485	195.23	174.51	195.30	348.95	195.15
28	45.238	195.23	90.489	195.24	174.47	195.16	349.00	195.26
	45.240	195.22	90.482	195.23	174.49	195.20	348.97	195.20

Wenn wir jetzt die verschiedenen Mittelwerte zusammenstellen, wobei diejenigen ausgelassen sind, in denen das Gewicht des ursprünglichen Salzes enthalten ist, so bekommen wir folgendes Bild:

Für K ₂ PtCl ₆	aus dem Verhältnis Pt : 4 AgCl . . .	195.21
„ K ₂ PtCl ₆	„ „ „ Pt : 2 AgCl . . .	195.24
„ K ₂ PtCl ₆	„ „ „ Pt : 4 Ag . . .	195.22
„ K ₂ PtCl ₆	„ „ „ Pt : 2 Ag . . .	195.23
„ (NH ₄) ₂ PtCl ₆	„ „ „ Pt : 6 AgCl . . .	195.22
„ (NH ₄) ₂ PtCl ₆	„ „ „ Pt : 6 Ag . . .	195.22
„ (NH ₄) ₂ PtBr ₆	„ „ „ Pt : 6 AgBr . . .	195.22
„ (NH ₄) ₂ PtBr ₆	„ „ „ Pt : 6 Ag . . .	195.21
„ K ₂ PtBr ₆	„ „ „ Pt : 4 AgBr . . .	195.23
„ K ₂ PtBr ₆	„ „ „ Pt : 2 AgBr . . .	195.22
„ K ₂ PtBr ₆	„ „ „ Pt : 4 Ag . . .	195.22
„ K ₂ PtBr ₆	„ „ „ Pt : 2 Ag . . .	195.23
Endmittel:		195.23

Zusammenfassung.

Die auf den vorstehenden Seiten mitgeteilten Ergebnisse können in der folgenden Weise zusammengefasst werden:

1. Die von früheren Forschern untersuchten Platinsalze müssen merkliche Mengen von Verunreinigungen enthalten haben, da sehr abweichende Ergebnisse erzielt wurden, wenn das Gewicht des ursprünglichen Salzes bei der Berechnung des Atomgewichts von Platin benutzt wird.

2. Sehr reines Platinmetall kann erhalten werden durch Fällung des Platins als Ammonium-Chloroplatinat.

3. Das metallische Platin ist in Salze der Brom- und Chloroplatinsäure ohne Anwendung von Salpetersäure verwandelt worden unter Bedingungen, die die Abwesenheit merklicher Mengen Verunreinigungen aus den benutzten Utensilien sicherstellten.

4. Die Kaliumsalze der Chloro- und Bromplatinsäure sowie die entsprechenden Ammonsalze sind auf 400° bzw. 175° erhitzt worden, um absorbierte und eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen.

5. Man erhielt im wesentlichen dieselben Resultate, einerlei, ob das Platin in Wasserstoff erhitzt und gekühlt und bei Atmosphärendruck gewogen wurde, oder ob dieselben Operationen im Vakuum stattfanden.

6. Die Verhältnisse, die man aus den Analysen von Platinsalzproben aus verschiedenen Quellen und nach verschiedenen Reinigungsverfahren erhielt, führten im wesentlichen zu demselben Wert für das Atomgewicht.

7. Nimmt man die von der internationalen Kommission für die bei den Rechnungen notwendigen Atomgewichtswerte an, so findet man, daß das Atomgewicht des Platins nicht weit von 195.23 entfernt liegen kann.

Syrakuse, N. Y., U. S. A., Chem. Laboratory, Syracuse University.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1910.

Über Tensionen und Entwässerungsgeschwindigkeiten pulveriger Kieselsäuren.

Von

G. TSCHERMAK.

Mit 2 Figuren im Text.

In einem früher veröffentlichten Aufsätze habe ich das Verhalten jener Kieselsäuren besprochen, die bei ihrer Bildung als vollkommene Gallerten erscheinen.¹ Diese zeigen, wenn sie bei konstantem äußeren Dampfdrucke und gleichbleibender Temperatur eintrocknen, anfänglich eine Entwässerungsgeschwindigkeit, welche der Verdampfungsgeschwindigkeit des reinen Wassers nahekommt, später jedoch mit einem Male auf einen kleinen Betrag herabsinkt und hierauf noch weiter etwas abnimmt. Die Geschwindigkeitskurve zeigt demnach einen Knick und zwar bei einem Wassergehalte, der bei Versuchen mit der gleichen Kieselsäure beiläufig denselben Betrag aufweist.

Eine ähnliche Erscheinung ergibt sich aus der Zusammenstellung der Beobachtungen VAN BEMMELENS, der die Tensionen solcher Kieselsäuren bei gleichbleibender Temperatur bestimmte.² Die Kurve, welche die Beziehung von Wassergehalt und Tension darstellt, läßt einen Gefällsbruch erkennen, den VAN BEMMELEN als Umschlag bezeichnet, jedoch zeigt der zugehörige Wassergehalt größere Schwankungen als bei der Geschwindigkeitsmethode. Die Ursachen dieser Schwankungen habe ich in dem schon genannten Aufsätze bezeichnet. Andere Kieselsäuren scheiden sich bei der Zersetzung von Silicaten in der Weise ab, daß entweder eine scheinbare Gallert gebildet wird, welche bei Zusatz von Wasser einen flockigen bis pulverigen Niederschlag liefert, oder es entsteht bei der Zersetzung sogleich eine pulverige Kieselsäure.

Von derlei Kieselsäuren habe ich eine größere Anzahl untersucht und für jede derselben einen Knickpunkt in der Geschwindig-

¹ *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 230.

² *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 225.

keitskurve gefunden. Hierher gehören die aus Anorthit, Olivin, Serpentin, Leucit, Wollastonit, Granat, Labradorit, Albit. Auch andere Beobachter haben die gleiche Wahrnehmung gemacht, so am Heulandit, Harmotom, Datolith, Desmin, Anaclim, u. a. m.

Für die aus vollkommener Gallert entstandenen Produkte wurde wie gesagt sowohl in der Geschwindigkeits- wie in der Tensionskurve ein Knickpunkt resp. Umschlagspunkt gefunden und alle bisher untersuchten pulverigen Kieselsäuren haben einen Knickpunkt in der Geschwindigkeitskurve erkennen lassen. Demnach ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß auch die Tensionskurve der pulverigen Kieselsäuren einen Umschlag zeigen werde. Von welcher Art derselbe sein dürfte, darüber geben die Beobachtungen von BEMMELENS an der aus Wasserglas erhaltenen Kieselsäure eine Andeutung, indem sie zeigen, daß bei den aus einer Gallert entstandenen Kieselsäure zuerst ein scharf ausgeprägter Umschlag O bei hohem Wassergehalt und größerer Tension eintritt und später bei halb so großem Wassergehalt und geringer Tension ein zweiter, O_1 , welcher aber wenig ausgeprägt ist. In Fig. 1 ist die Kurve mit W bezeichnet.

Da nun die pulverigen Kieselsäuren durchwegs den Knickpunkt bei einem geringeren Wassergehalt ergeben, so ist es wahrscheinlich, daß für diese Produkte der Umschlag weniger deutlich sein werde und daß derselbe leicht übersehen werden kann, wenn nicht zahlreiche und genaue Beobachtungen angestellt werden.

Es kann daher nicht befremden, wenn in einer von E. LÖWENSTEIN veröffentlichten Arbeit¹ angegeben wird, daß für die aus Chabasit, Olivin, Heulandit, Desmin, Labradorit erhaltenen Kieselsäuren sich keine Diskontinuität in der Tensionskurve erkennen liefs. Eine Erläuterung dieses Befundes ist im folgenden gegeben. Zuvor mögen die entsprechenden Beobachtungen der Entwässerungsgeschwindigkeiten angeführt werden.

I.

Für die Geschwindigkeitskurve der aus Olivin erhaltenen Kieselsäure wurden die von mir mitgeteilten Beobachtungen bezüglich des Olivins von KAPFENSTEIN benutzt.² In der Fig. 1 geben die Ziffern I—VII die gleichen Zeiträume von 6 Stunden an, während die Ordinaten für alle Kurven den Wassergehalt n in Molen ver-

¹ *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 69.

² *Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, Abt. 1, **114** (1906), 222.

zeichnen entsprechend dem Verhältnis $\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$. Aus den dort zuerst angeführten ergeben sich für die gleichen Zeitintervalle die Werte:

$$n = 2.233, 1.646, 1.217 : 0.934, 0.866, 0.827, 0.801.$$

Der Knickpunkt wurde zu 0.984, also nahe = 1 berechnet.

Für Chabasit diente mir eine Stufe von den Faröern. Die Analyse, welche auf die normale Zusammensetzung führte und die einzelnen Beobachtungen werden in einer später zu publizierenden Arbeit mitgeteilt. Die Zahlen für die gleichen Zeitintervalle sind:

$$n = 2.326, 1.195 : 0.954, 0.932, 0.923.$$

Der Knickpunkt berechnete sich zu 0.973, also nahe = 1.

Für Heulandit sind die von Frau SILVIA HILLEBRAND veröffentlichten Daten,¹ welche an dem Vorkommen von Beruford erhalten wurden, verwendet. Aus diesen folgen die Zahlen:

$$n = 3.580, 2.525, 1.471 : 0.853, 0.832, 0.816, 0.800.$$

Für den Knickpunkt wurde 0.866 berechnet, also nahezu $\frac{5}{6} = 0.83$.

Die Kurve für Labradorit wurde aus meinen Versuchen mit dem Mineral von Labrador abgeleitet. Die Zahlen sind:

$$n = 3.987, 3.150, 2.312, 1.469, 0.622, 0.622.$$

Der Knickpunkt tritt also ein, wenn die Kieselsäure bei 14° und dem äußeren Dampfdrucke von ungefähr 5 mm konstant geworden, also bei dem Wassergehalte 0.622 nachher dem Betrage $\frac{3}{5} = 0.60$ nahekommt.

Für Desmin sind meine Versuche nicht abgeschlossen, daher ich die entsprechende Kieselsäure hier von dem Vergleich ausscheide.

II.

Die Tensionen der Kieselsäuren bei einem bestimmten Wassergehalt ermittelte VAN BEMMELEN durch Wägungen des in einem geschlossenen Gefäß über Schwefelsäure-Wasserlösungen von bekannter Konzentration aufgehängten Präparates bis zu dem Punkte annähernder Gewichtskonstanz. Aus der Dichte jener Lösungen wurde auf den Dampfdruck in dem Gefäß geschlossen. Die Temperatur betrug ca. 15° . Dasselbe Verfahren befolgte LÖWENSTEIN

¹ *Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, Abt. 1, 115 (1906), 716.

bei einer Temperatur von 25° . Die von ihm für die geringeren Konzentrationen der Schwefelsäurelösungen benutzten Zahlen des zugehörigen Dampfdruckes bedürfen einer Verbesserung. Da die Versuche REGNAULTS eine Lücke zwischen 0% und 24.29% offen lassen, so ist hier eine Interpolation erforderlich. Herr Hofrat F. EXNER machte mich aufmerksam darauf, daß die Bestimmungen von HELMHOLTZ für die 9.82% ige Lösung einen geeigneten Behelf zur Ausfüllung jener Lücke bieten. Mit Benutzung derselben sind die folgenden Werte der Dampfdrucke p für die Temperatur von 25° berechnet:

$\%$	0	2	5	10	20	30	40
p	23.55	23.34	23.00	22.30	20.50	17.73	13.50

Von den in der genannten Abhandlung angeführten Daten werden hier nur jene zwischen 0% und 40% wiederholt, weil diese den Teil jeder Kurve betreffen, in welchem ein Umschlag zu erwarten ist.

$\%$	p	Olivin	Chabasit	Heulandit	Labradorit
2	23.34	—	1.78	1.81	—
5	23.00	2.27	1.08	1.04	1.72
10	22.30	1.02	0.78	0.72	0.80
20	20.50	0.57	0.64	0.63	0.47
30	17.73	0.46	0.58	0.52	0.42
40	13.50	0.38	0.53	0.44	0.38

Diesen Werten entsprechend sind in beiden Figuren die Kurven für die beobachteten Tensionen gezeichnet. Man erkennt sogleich, daß für jene Strecken, welche in das Niveau der Knickpunkte zu liegen kommen, Beobachtungen fehlen, also dort, wo eine Diskontinuität zu erwarten ist, der Lauf der Kurve nicht bekannt ist. In Fig. 1 ist es die Strecke zwischen $n = 1.02$ und 0.78 , in Fig. 2 für Heulandit zwischen $n = 1.04$ und 0.7 , für Labradorit zwischen $n = 0.8$ und 0.47 .

Demnach erscheint es möglich, daß in allen 4 Kurven innerhalb der bezeichneten Grenzen Umschlagspunkte vorkommen. Dies wurde durch eine punktierte Interpolation angedeutet, welche nach dem Vorbilde der Kurve VAN BEMMELENS ausgeführt ist unter der Annahme, daß der Umschlag ungefähr bei jenen Wassergehalten eintritt, welche durch die Knickpunkte angegeben wird.

Die letztere Interpolation zeigt an, daß zwischen den Beobachtungen zwanglos deutliche Umschlagspunkte angenommen werden

können, welche den Knickpunkten entsprechen. Jene Beobachtungen sind also nicht ausreichend, um über die Existenz oder Nichtexistenz einer Diskontinuität Aufschluß zu geben. Aber auch wenn sie zahlreich und vielfach wiederholt wären, dürfte der Umschlag bei 25° sich nicht scharf ausprägen, weil bei der gewählten Temperatur der Lauf der Kurve in der entscheidenden

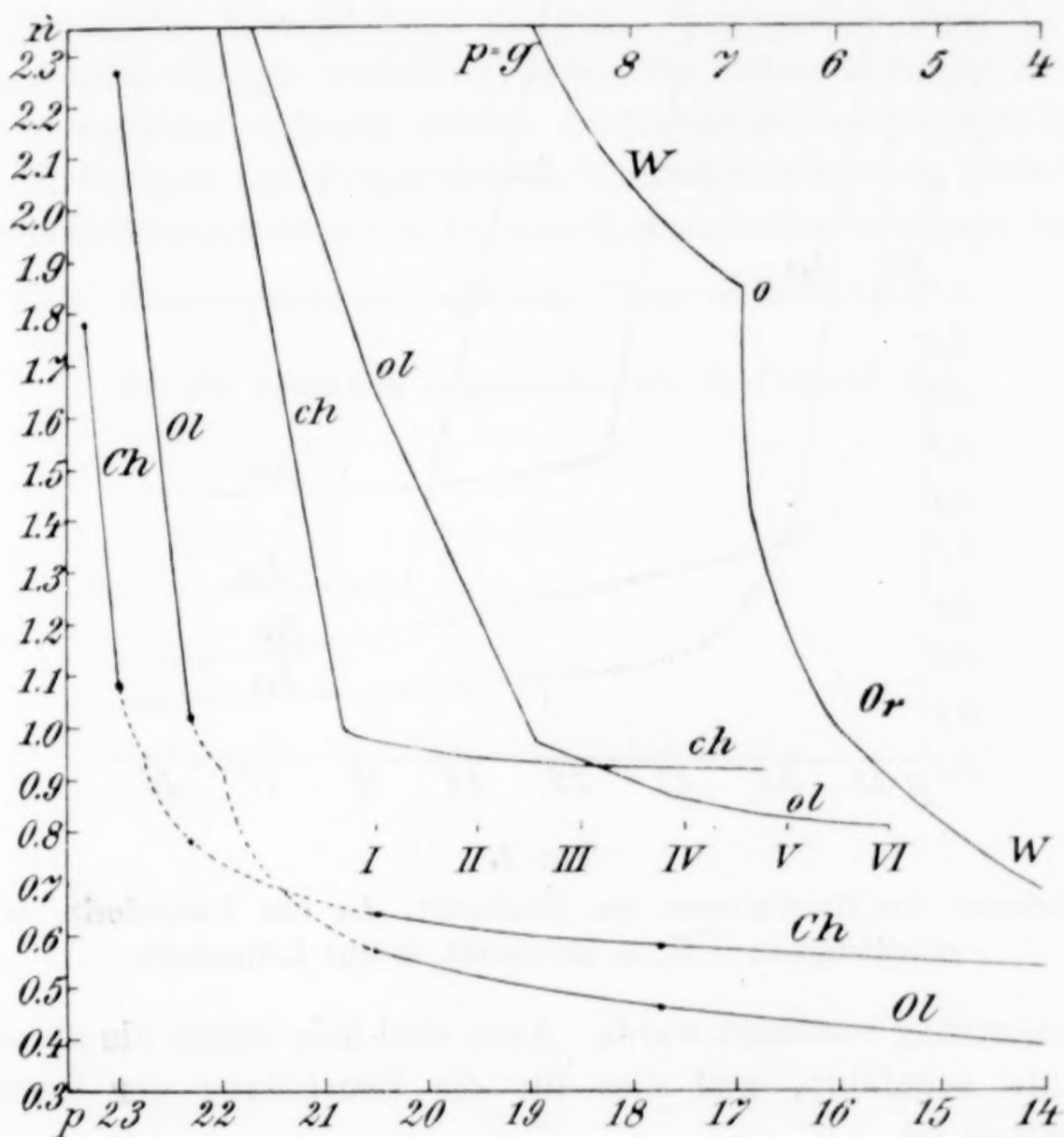


Fig. 1.

Ol Tensionen der Kieselsäure aus Olivin, *Ch* aus Chabasit, *W* aus Wasserglas, *ol* Geschwindigkeiten für K. a. Olivin, *ch* aus Chabasit.

Strecke für die Entdeckung einer Diskontinuität ein sehr ungünstiger ist.

Ob sich in dem Falle der Auffindung eines Umschlages eine Übereinstimmung des zugehörigen Wassergehaltes mit jenem beim Knickpunkte ergeben hätte, läßt sich nicht behaupten, weil es fraglich ist, ob dieselbe Art der Kieselsäure dem Versuche diene. Da keine Analysen der benutzten Minerale vorliegen, ist es nicht sicher, ob dieselbe Kieselsäure gewonnen wurde wie bei den Geschwindig-

keitsbestimmungen. Ob der angewandte Olivin, Chabasit usw. rein gewesen und die normale Zusammensetzung hatten, wird nicht angegeben, während die in meinem Laboratorium dargestellten Kieselsäuren sich von einem Materiale ableiten, dessen chemische Zu-

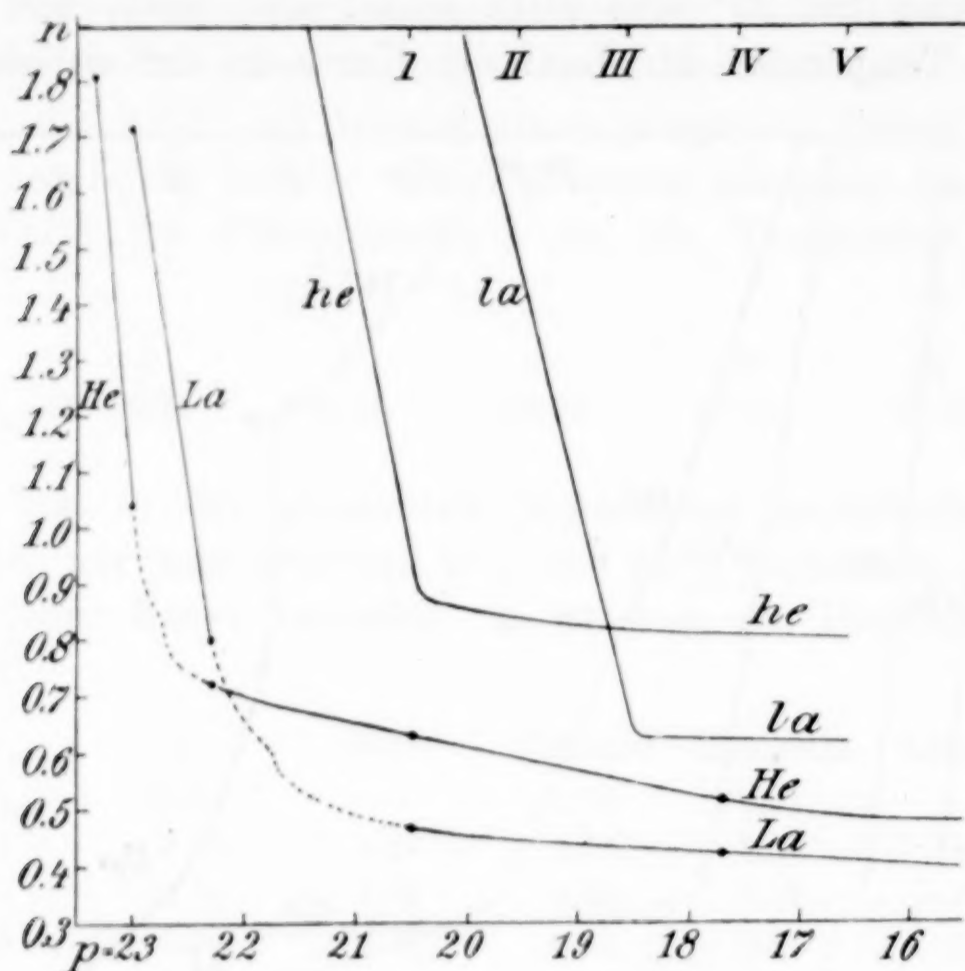


Fig. 2.

He Tensionen der Kieselsäuren aus Heulandit, La aus Labradorit, he Geschwindigkeit f. K. a. Heulandit, la aus Labradorit.

sammensetzung bestimmt wurde. Auch sind hier immer die absoluten Gewichte angeführt, weil dies für die Beurteilung der Resultate von Belang ist.

III.

Die angeführten Beispiele zeigen, dass die dynamische Methode geeigneter ist, eine Diskontinuität im Laufe der Entwässerung der pulverigen Kieselsäuren erkennen zu lassen, als die statische Methode.

Vergleicht man die entsprechenden Kurven, so macht man die Wahrnehmung, dass in der Geschwindigkeitskurve der Ast, welcher auf den Knickpunkt folgt, bald in die Horizontale übergeht, dass dieser Teil gleichsam emporgerückt ist, wodurch der Gefällsbruch beim Knickpunkte sehr deutlich wird. Dies rührt daher, dass die Geschwindigkeit bei einem äußeren Dampfdrucke von ungefähr 5 mm beobachtet wurde, also der entsprechende Wassergehalt die

Grenze bildet, an welcher Gewichtskonstanz eintritt. Dieser Wassergehalt beträgt, nach den Versuchen VAN BEMMELENS zu schliessen, bei 15° für das aus Orthokieselsäure resultierende Produkt 0.8 Mol., für pulverige Kieselsäuren dürfte derselbe ungefähr 0.3 Mol. betragen. Um diese Grösse erscheint das totale Gefälle der Geschwindigkeitskurve nach dem Knickpunkt verringert, also die Kurve gehoben.

Für solche Kieselsäuren, die beim Knickpunkte blofs 0.3 Mol. Wasser oder weniger enthalten, wäre die bisher benutzte Methode nicht anwendbar, vielmehr müfste die Entwässerungsgeschwindigkeit nach Einbringen des Präparates in einen geschlossenen Raum über eine Schwefelsäurelösung von höherer Konzentration bestimmt werden.

Wien, Mineralogisch-petrographisches Universitäts-Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1910.

Über die Hydrosulfate und Sulfate des Bariums und Calciums.

Von

PAUL ROHLAND.

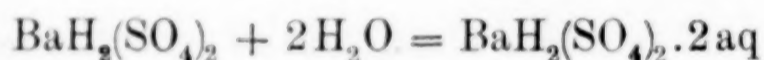
Die Löslichkeit der Sulfate des Ca, Sr, Ba in heißer, konzentrierter Schwefelsäure nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.¹

	M.	100 Teile H ₂ SO ₄ lösen etwa:
CaSO ₄	136.1	10.0
SrSO ₄	183.6	9.0
BaSO ₄	233.4	6.0 Teile

Löst man in heißer, konzentrierter Schwefelsäure ($d = 1.84$) Bariumsulfat, so erhält man eine goldgelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten, prismen- und tafelförmige Nadeln des sauren Salzes BaH₂(SO₄)₂ ausscheiden, die stark doppelbrechend sind.

Das primäre Salz des Bariumsulfats ist stark hygroskopisch, zerfließt an der Luft, und wird durch Wasser rasch zersetzt in Schwefelsäure und neutrales Bariumsulfat.

Unter dem Exsiccator aber, an vollständig trockener Luft, nimmt das primäre Salz Wasser auf nach dem Schema:



und erhärtet. Die Härte ist nach der mineralogischen Härteskala gleich 2 ungefähr.

Führt man die Operation so aus, daß man kleine Mengen von Bariumsulfat in heiße, dem Siedepunkte nahe, aber nicht kochende Schwefelsäure einträgt, und nach dem Erkalten die Krystalle des festen primären Salzes von der Lösung trennt, so koaguliert diese von selbst nach einigen Stunden; diese gelbliche Gelatine besteht aus saurem Bariumsulfat. Auch in diesem Aggregatzustand wird

¹ Vgl. GMELIN-KRAUT, die dort, auch in der neuesten Auflage, gemachten Angaben, widersprechen sich zum Teil. Die Löslichkeitsbestimmungen mögen deswegen ungenau ausfallen, weil sich beim Erkalten der Lösung das primäre Salz bildet, das in konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich ist.

es durch Wasser rasch in Schwefelsäure und neutrales Bariumsulfat zersetzt; unter dem Mikroskop erscheinen bei diesem Vorgange auf Wasserzusatz nadelförmige, glassplitterartige, kleine Krystallindividuen des neutralen Salzes.

Neutrales Bariumsulfat im kolloiden Zustande kann auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Auf Zusatz von Aluminiumsulfat zu einer konzentrierten Lösung von Bariumacetat erhielt BUCHNER¹ keine normale Fällung von Bariumsulfat, sondern eine dickliche, kleisterartige, durchscheinende Flüssigkeit, die ein klares Filtrat gab.

Nach einer Vermutung BUCHNERS ist diese eine instabile, kolloidale, leichtlösliche Modifikation des Bariumsulfats.

Ferner hat E. FEILMANN² mit Hilfe von Casein neutrales Bariumsulfat als Schutzkolloid hergestellt, er erhielt eine dicke, cremeartige, fast homogene Flüssigkeit mit etwas Bodensatz.

Hier wird die normale Ausfällung des Bariumsulfats durch seine Umhüllung mit einer Caseinschicht verhindert.

C. NEUBERG und E. NEIMANN³ fügten zu einer methylalkoholischen Barytlösung verdünnte wässrige Schwefelsäure, und erhielten ein Gerinnsel, das nach dem Absaugen im rein gelatinösen Zustand zurückblieb. Die vor der Ausfällung schützende Wirkung übt in diesem Falle der Methylalkohol aus. Das sekundäre Bariumsulfat ist in einem, dem primären Salze ähnlichen Zustande noch nicht erhalten worden.

Ferner wurde der in der Natur vorkommende Anhydrit, CaSO_4 , in heißer, konzentrierter Schwefelsäure ($d = 1.84$) gelöst.

Nach dem Erkalten scheidet sich das primäre Salz des Calciumsulfats, $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$, aus, es ist ebenfalls stark hygroskopisch, zerfließt an der Luft, und krystallisiert in ähnlicher Krystallform wie das primäre Bariumsulfat, in Nadeln und leistenförmigen, stark doppelbrechenden Tafeln.

Das gebildete, saure Salz wurde von der Lösung getrennt; letztere enthielt dieses Salz noch im kolloiden Aggregatzustande; im Verlauf mehrerer Stunden koagulierte es zu einer gelblichen Gallerte, die in kalter, konzentrierter Schwefelsäure leicht löslich war.

Auch das primäre Calciumsulfat wird durch Wasser rasch in

¹ *Chem. Ztg.* 17 (1898), 878; vgl. auch R. ABEGB, *Handbuch der anorganischen Chemie* II. 2.

² *Chem. News* 98 (1908), 310; *Chem. Centrbl.* 1909 I, 628.

³ *Biochem. Ztg.* 1 (1906) 166; *Chem. Centrbl.* 1906 II, 590.

Schwefelsäure und neutrales Calciumsulfat zersetzt; unter dem Mikroskop erscheinen auf Wasserzusatz kleine, spitze Nadeln.

Es zeigte sich ferner, daß der durch die Zersetzung mit Wasser gebildete Gips¹ wasserfrei war; der Betrag seiner Hydratationsgeschwindigkeit war gering und entsprach der der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats.

Auch das Dihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liefert beim Erhitzen in heißer, konzentrierter Schwefelsäure eine goldgelbe Lösung des primären Salzes, aus der beim Erkalten dieses im festen Aggregatzustande sich ausscheidet, während der Rest der Lösung nach mehreren Stunden koaguliert; auch auf Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von Calciumsulfat gerinnt diese kolloide Lösung.

Neutrales Bariumsulfat haben NEUBERG und REWALD² mit Hilfe von Methylalkohol, der die normale Ausfällung verhindert, in gelatinösen Flocken erhalten.

Der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit durch Zersetzung mit Wasser gebildeten Gipses ist ebenfalls gleich der der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats.³

¹ Vgl. P. ROHLAND, *Z. anorg. Chem.* 65 (1909), 105. Eine neue Darstellung der zweiten anhydridischen Modifikation des Calciumsulfats.

² *Biochem. Ztg.* 9 (1908), 541.

³ *Z. anorg. Chem.* l. c.

Stuttgart, Institut für Elektrochemie und technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1910.

Über die Phosphide des Eisens.

Von

N. KONSTANTINOW.¹

Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Phosphide des Eisens sind wegen der nahen Beziehung dieses Metalles zu den Lebensvorgängen eingehender untersucht worden, als die Phosphide der anderen Metalle.

Das Phosphoreisen wurde, wie aus der Literatur hervorgeht, zuerst von J. MEYER (Stettin) im Jahre 1780 und unabhängig von BERGMANN (Upsala) 1781 als chemische Verbindung erhalten.² Diese Forscher isolierten das Phosphid aus dem sogen. „kaltbrüchigen Eisen“ und hielten es für ein besonderes Metall, welches sie mit „Hydrosiderum“, „Wassereisen“ oder „Siderum“ bezeichneten. Die „Kaltbrüchigkeit“ führten sie auf Beimengungen zurück. Es hat sich jedoch bald herausgestellt, daß das neue Metall nichts anderes als eine bestimmte chemische Verbindung des Eisens mit Phosphor ist (MEYER, KLAPROTH, SCHEELE)³, welcher jetzt die Formel Fe_3P zuerteilt wird.

Aus den nachfolgenden Arbeiten der Chemiker und Metallurgen ergab sich, daß Eisen mit Phosphor eine ganze Reihe bestimmter chemischer Verbindungen: Fe_2P_3 , Fe_3P_4 , FeP , Fe_4P_3 , Fe_2P , Fe_4P zu bilden vermag.

Die von BERZELIUS,⁴ STRUVE⁵ und FREESE⁶ angegebene Verbindung Fe_2P wurde durch Reduktion von phosphorsaurem Eisen mit Kohle oder durch direkte Einwirkung des Phosphors auf Eisen bei Rotglut erhalten.

¹ Aus den *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 11 II (1909), 515 ins Deutsche übertragen von I. PINSKER-Berlin.

² BECK, *Geschichte des Eisens* III, S. 483.

³ BECK, *Geschichte des Eisens* III, S. 483.

⁴ BERZELIUS, *Lehrbuch der Chemie* 3, 449.

⁵ STRUVE, *Ber. d. St. Petersb. Acad.* 1, 453; *J. B.* 1860; *Journ. prakt. Chem.* 79, 321.

⁶ FREESE, *Pogg. Ann.* 132, 225.

Auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz dieses Phosphides weist STEAD (siehe unten) hin. MARONNEAU¹ erhielt es bei der Reduktion des phosphorsauren Kupfers mit Eisen im elektrischen Ofen.

FeP. SCHRÖTTER² und nachher STRUVE stellten das Monophosphid durch direkte Vereinigung der Elemente bei dunkler Rotglut dar. Dasselbe Monophosphid erhielten ROSE und FREESE³ durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Eisenchlorid.

Fe₃P₄. Dieses Phosphid ist von ROSE und FREESE angegeben. Sie erhielten es beim Erhitzen von metallischem Schwefeleisen oder Eisenchlorid im Phosphorwasserstoffstrome.

Fe₄P₃ stellte STRUVE dar, indem er phosphorsaures Eisen im Wasserstoffstrome erhitze. Diese Formel wird von FREESE bestritten.

Fe₄P ist von SIDOT⁴ beschrieben.

Fe₃P. Dieses Phosphid hat SCHNEIDER⁵ aus phosphorhaltigem Gufseisen isoliert, indem er dasselbe mit Kupferchloridlösung behandelte.

CARNOT und GAUTAL⁶ erhielten dieses Phosphid aus den Phosphorschmelzen des Eisens durch Behandeln mit dem Doppelsalz CuCl₂ · KCl. Später wurde die Zusammensetzung dieses Phosphides von STEAD auf metallographischem Wege festgestellt.

GRANGER⁷ hat viel später das Verhalten des Phosphors zum Eisen bei hoher Temperatur systematisch (präparativ) untersucht.

Nach seinen Beobachtungen vereinigt sich das aus oxalsaurem Salze reduzierte Eisen bei Rotglut leicht mit Phosphor unter Bildung des Monophosphides FeP; bei weiterem Erhitzen bis zur Hellrotglut verflüchtigt sich ein Teil des Phosphors und es bleibt das Phosphid Fe₂P.

Bei ungleichmäßigem Erhitzen, bei Schwankungen von hoher zu niedriger Temperatur wird ein Gemisch dieser beiden Phosphide erhalten, welches bisweilen als eine bestimmte chemische Verbindung (Fe₃P₂) angesehen wurde.

¹ MARONNEAU, *Compt. rend.* 130 (1900), 656.

² SCHRÖTTER, *Jahrb.* 1849, 247.

³ Pogg. *Ann.* 24, 301.

⁴ SIDOT, *Compt. rend.* 74, 1425.

⁵ *Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* 1886, 736.

⁶ CARNOT und GAUTAL, *Compt. rend.* 1896, 75; 1900, 93; Contribution à l'étude des alliages métalliques p. 504.

⁷ GRANGER, Contribution à l'étude des phosphures métalliques 1898. *Ann. chim. phys.* [7] 14 (1901), 5.

Bei weiterem Erhitzen bis zur Hellglut verliert das Eisen einige Prozente Phosphor. Ausser den angeführten Phosphiden erhielt GRANGER unter besonderen Bedingungen noch Fe_4P_3 und Fe_2P_3 .

Indem er über das aus oxalsaurem Salze reduzierte Eisen einen Strom von PCl_3 bei Rotglut leitete, erhielt er Fe_4P_3 und FeCl_3 ; von letzterem wird das Phosphid durch warmes mit HCl angesäuertes Wasser getrennt, da es in HCl und HNO_3 vollkommen unlöslich ist und nur wenig von Königswasser angegriffen wird.

GRANGER erhielt auch das Phosphid Fe_2P_3 durch Erhitzen von FeCl_3 in Phosphordämpfen.

Dieses Phosphid ist auch in Säuren unlöslich und wird durch Chlor bei der Temperatur des Weichwerdens des Glases nur sehr wenig zersetzt.

Bei sämtlichen oben angeführten Untersuchungen ist die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen von Fe und P mittels Analyse der Phosphorpräparate festgestellt worden. Dabei wird die von einigen Forschern angegebene Zusammensetzung von den anderen widerlegt (Fe_4P_3 , Fe_3P_2).

Jetzt wissen wir, daß die chemischen Methoden allein zur Bestimmung der wirklichen Zusammensetzung von Legierungen nicht ausreichend sind. Nur das Studium der Struktur und zugleich die systematische Untersuchung der physikalischen Eigenschaften können die sogen. rationale Zusammensetzung von Legierungen feststellen.

Die ersten Angaben über die Struktur der Phosphorschmelzen des Eisen finden sich bei ARNOLD¹. Eingehend sind diese Schmelzen von STEAD² metallographisch untersucht worden.

In seiner Abhandlung teilt STEAD sämtliche Phosphor-Eisenschmelzen in fünf Klassen ein.

Erste Klasse. Hierher gehören Schmelzen mit 0—1.7 Gewichtsprozenten Phosphor.

Das P befindet sich in den Schmelzen als feste Lösung von Fe_3P in Eisen.

1.7 % P ist die Grenzkonzentration der festen Lösung. Die Struktur der Schmelze besteht aus homogenen grossen Körnern.

Die zweite Klasse umfaßt die Schmelzen, die 1.7 % bis 10.2 % Phosphor enthalten. Sie sind gebildet aus den Krystallen der festen

¹ *Journ. Iron and Steel Inst.* 1 (1894), 107.

² *Bull. soc. d'encouragement* 1 (1902), 76; *Journ. Iron and Steel Inst.* 58 (1900), 60.

Lösung von Fe_3P im Eisen und aus dem Eutektikum, welches aus der festen Grenzlösung und dem Phosphide Fe_3P besteht.

Die Schmelzkurven dieser Gemische weisen zwei thermische Haltepunkte auf; der obere fällt mit zunehmendem P-gehalt ab, der untere ist konstant und entspricht dem Eutektikum (bei 980°), dessen Zusammensetzung 10.2 Gewichtsprocente P ist.

Dritte Klasse. Die Schmelzen dieser Klasse enthalten 10.2 bis 15.58 % P und bestehen aus Phosphid und Eutektikum. Präparate mit 15.58 % P bestehen aus der homogenen Masse des Phosphides Fe_3P . Die Schmelzkurven haben auch zwei Haltepunkte: der obere ansteigend, der untere konstant-eutektische. Der Schmelzpunkt des reinen Phosphides Fe_3P ist 1060° .

Vierte Klasse. In den Schmelzen dieser Klasse, die 15.58 bis 21.6 % P enthalten, befinden sich verschiedene Komponenten. Auf den Schliffen lassen sie sich bei schwacher Erwärmung durch die Färbung deutlich unterscheiden. Die eine oxydiert sich stärker und wird blau, die andere weniger und färbt sich gelb. Die erste, die sich blau färbt, läßt sich mit Königswasser ätzen und ist magnetisch. Sie ist Fe_3P .

Die zweite — gelbe — wird von Säuren nicht geätzt und ist schwach magnetisch. Ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich Fe_2P .

Über die Art der Erstarrung dieser Schmelzen macht STEAD keine Andeutungen.

Fünfte Klasse. Diese Schmelzen mit 21.68 % und mehr Phosphor sind wenig untersucht und bestehen anscheinend aus Fe_2P und aus einem anderen, noch phosphoreicheren Phosphide.

In der Arbeit von STEAD sind weder Tabellen für die Schmelzpunkte der einzelnen Schmelzen, noch Schmelzdiagramme angeführt worden; indessen läßt sich der allgemeine Charakter dieser Diagramme nach den von STEAD angegebenen besonderen Punkten bestimmen: feste Lösung $\text{FeP}^{0-3.12}$,¹ Eutektikum (10.2 % P) und die Verbindungen Fe_3P und Fe_2P . Den nachfolgenden Forschern überließe STEAD, das Studium des von ihm angedeuteten Diagrammes fortzusetzen.

Während wir die vorliegende Arbeit beendeten, erschien eine äußerst originelle Abhandlung von SAKLATWALLA² (Charlottenburg). Der Verfasser schenkte besondere Aufmerksamkeit dem Reinheits-

¹ Der Exponent am P bedeutet Atomprocente des Phosphors.

² SAKLATWALLA, *Metallurgie* 5, Heft 11. — Phosphoreisen, seine Konstitution. Berlin 1908.

grade des als Ausgangsmaterial angewandten Eisens. Er erhielt es nach dem Verfahren von MERK durch Elektrolyse warmer FeCl_3 -Lösung bei energischer Durchmischung des Elektrolyten. Das ge-

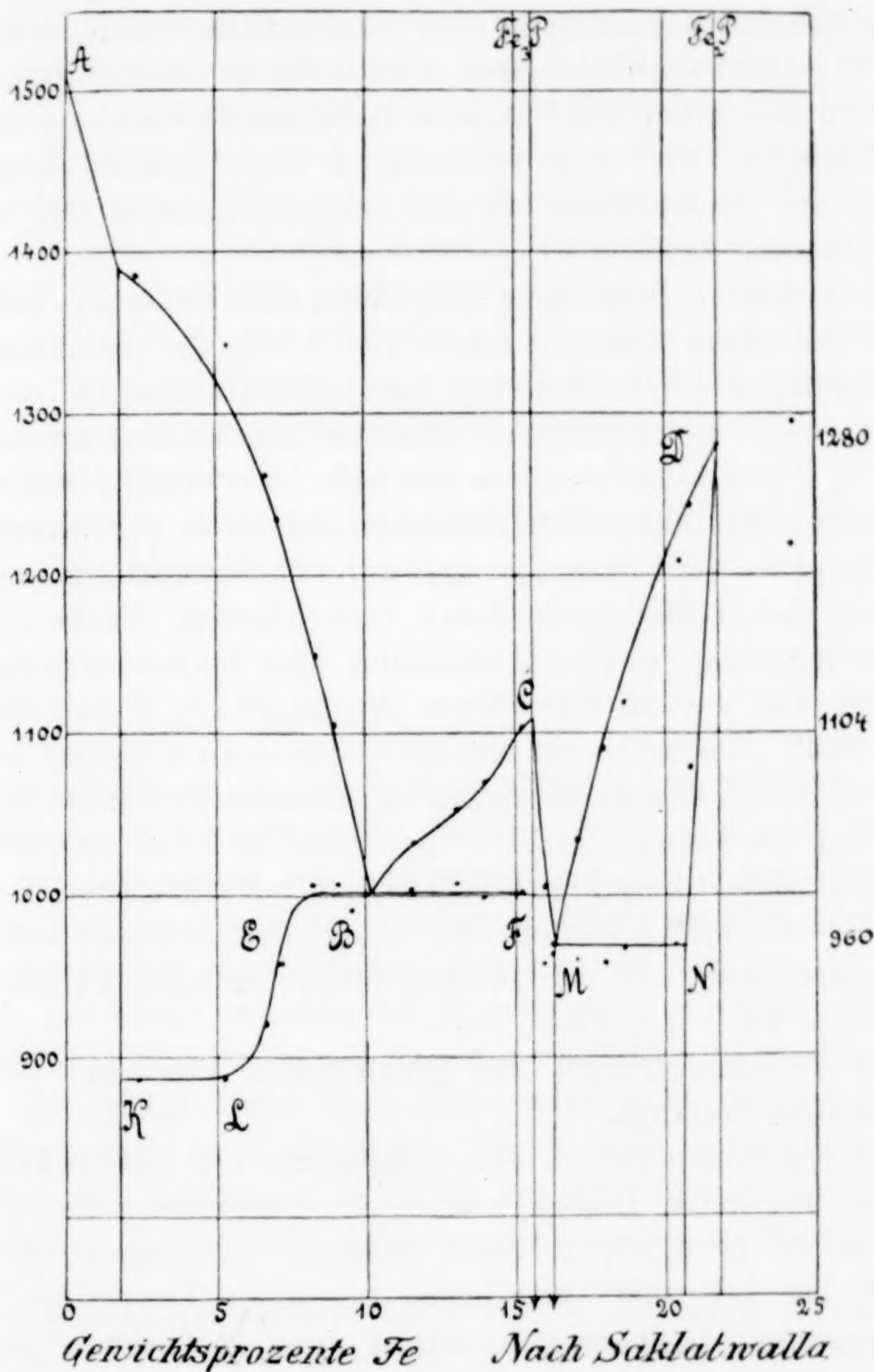


Fig. 1.

wonnene Metall war frei von jeglichen Beimengungen außer Wasserstoff, der durch Erhitzen des Metalles im Vakuum auf 800° verjagt werden konnte.

Den Schmelzprozess führte SAKLATWALLA zuerst in einem mit

Windungen aus Tantaldraht versehenen Widerstandsofen aus, welcher, um die Okklusion der Gase von geschmolzenem Metalle zu verhindern, in einem Vakuumexsiccator stand. Dieses Verfahren mußte aber wegen der raschen Verflüchtigung des Phosphors aufgegeben werden und das Schmelzen geschah in einer Stickstoffatmosphäre im Kryptolofen. Phosphorreiche Schmelzen wurden durch direktes Zusammenschmelzen von Eisen und Phosphor in Stickstoffatmosphäre erhalten. Die Ergebnisse sind vom Verfasser in einer Tabelle zusammengestellt, auf Grund deren wir das Schmelzdiagramm (Fig. 1) konstruiert haben.

Nach diesem Diagramme gibt Eisen mit Phosphor feste Lösungen bei einem Phosphorgehalt von 1.7 % (K). Schmelzen mit einem größeren P-Gehalt weisen sekundäre Haltepunkte — eutektische — auf. Die eutektische Schmelze hat die Zusammensetzung — 10.2 % P und schmilzt etwas oberhalb 1000° (nach STEAD 980°). Die eutektischen Haltepunkte erstrecken sich bis zu der Schmelze, die dem Phosphid Fe_3P entspricht und auf dem Schmelzdiagramme ein Maximum bei 1100° (nach STEAD 1060°) besitzt (Punkt C). Bei weiterer Zunahme des Phosphorgehaltes fällt die Schmelztemperatur rasch bis zum zweiten Eutektikum (M) mit 16.2 % P und Schmelzpunkte 960°. Daraufhin wächst die Temperatur wiederum bis zum Punkte D, wo die Zusammensetzung der Schmelze der Formel Fe_2P entspricht und die Temperatur 1280° ist. Das der Linie MN (960°) entsprechende Eutektikum hört bei 20.5 % auf. Bei größerem P-Gehalt liegen die sekundären Haltepunkte höher; SAKLATWALLA bringt dies in Zusammenhang mit der Bildung fester Lösungen zwischen den Phosphiden Fe_3P und Fe_2P .

Die Schlusfolgerungen von STEAD haben sich somit in dieser Untersuchung bestätigt.

Das Eigentümlichste in dem Diagramme von SAKLATWALLA ist die Lage des ersten Eutektikums KLEB. Beginnend von 1.7 % P bleibt es bis zu 6.5 % bei 900° konstant. Nachher steigt es bei 8.2 % P bis auf 1000° und bleibt bei dieser Temperatur bis zu Ende konstant. SAKLATWALLA erklärt diese Erscheinung dadurch, daß zwischen 6.5—8.2 % P sich ein neues Phosphid ausscheiden und daher das Eutektikum KL eine andere Zusammensetzung als das Eutektikum FB haben kann. Es ist nicht ausgeschlossen, meint SAKLATWALLA, daß bei 6.5 % eine Umwandlung im festen Zustande vorliegt, die von einem Wärmeeffekt begleitet ist, wodurch der zweite untere Haltepunkt auf den Abkühlungskurven bedingt ist.

Die zweite Eigentümlichkeit des oben angeführten Diagrammes ist das tiefe eutektische Minimum zwischen den Verbindungen Fe_3P und Fe_2P , das sich seiner Zusammensetzung nach (16.2% P) von der des Phosphides Fe_3P (15.6% P) sehr wenig unterscheidet.

Meine Untersuchungsergebnisse stimmen mit den allgemeinen Schlussfolgerungen von STEAD, die auch von SAKLATWALLA bestätigt worden sind, vollkommen überein; dagegen weicht mein Diagramm in vielen Einzelheiten von dem SAKLATWALLASchen bedeutend ab.

Bei der Untersuchung der Phosphorschmelzen des Eisens hatte ich die Gelegenheit, die bekannten Unterkühlungserscheinungen und instabilen Gleichgewichte (metastabiles System) kennen zu lernen, die im allgemeinen den Phosphiden, Arseniden und Stibiden der Metalle¹ der achten Gruppe des periodischen Systems eigen sind, die aber auch bei den entsprechenden Verbindungen der anderen Metalle² vorkommen.

Das Eisen, aus dem ich die Schmelzen zubereitete, enthielt folgende Beimengungen:³

C	0.07	S	0.02
Mn	0.40	P	0.01
Si	Spuren.		

Das Schmelzen geschah in Kryptolöfen in Doppeltiegeln, welche auf folgende Weise hergestellt wurden: In einen grossen Graphittiegel, der von aussen mit feuerbeständigem Lehm und Asbest bestrichen war, um denselben nichtleitend für Elektrizität zu machen, wurde ein kleiner Magnesittiegel (von etwa 80 ccm Inhalt⁴) hineingestellt; der Raum zwischen den Tiegeln wurde mit feinem Chamotte dem etwas Flufsmittel zugesetzt war, gefüllt. Über dem Tiegel wurde ein zweiter Tiegel ohne Boden angebracht, welcher der Lage des Ofendeckels angepasst war. Durch diese Vorrichtung wurde einerseits das Eindringen der Gase aus dem Ofen in das Gemisch verhindert und andererseits konnten die Tiegel nach Belieben über-

¹ FRIEDRICH, *Metallurgie* 4, Heft 1 u. 7. — KURNAKOW und ŽEMČUŽNY, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 8, 140; *Journ. russ. chem. Ges.* 38, 227; *Z. anorg. Chem.* 58, 1.

² ŽEMČUŽNY, *Journ. russ. chem. Ges.* 38, 17. — MÖNKEMEYER, *Z. anorg. Chem.* 43, 1. — KURNAKOW und KONSTANTINOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 8, 157; *Journ. russ. chem. Ges.* 39, 244; *Z. anorg. Chem.* 58, 17.

³ Herrn M. G. OKNOW, von dem ich das Eisen bekommen habe, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

⁴ *Ber. d. St. Petersb. Inst.* 9 (1908), 431.

hitzt werden, ohne dafs eine Beschädigung erfolgt, da bei einer eventuellen lokalen Überhitzung die Magnesittiegel leicht zerspringen.

Zur Verhütung von Oxydation geschah das Schmelzen unter einer Chlorbaryumschicht. Wegen der Leichtigkeit, mit der sich geschmolzenes BaCl_2 in die Wände der Magnesittiegel hineinsaugt, mußten die letzteren vorher mit BaCl_2 gesättigt werden, was bei Doppeltiegeln leicht zu machen war.

Das Gesamtgewicht der Schmelze betrug 50 g.

Die Herstellung von Phosphorschmelzen wurde nach dem in der Abhandlung „Über Nickelphosphide“¹ beschriebenen Verfahren durchgeführt. Es wurde zuerst durch unmittelbares Zusammenschmelzen von Eisen (in Form feiner Spähne) mit Phosphor ein leicht schmelzbares Gemisch dargestellt, und dieses mit Phosphor gesättigt. Die maximale Sättigung, die wir erreichten, betrug 21% P.

Wegen der stattfindenden merklichen Liquation der Phosphorschmelzen, worauf bereits STEAD hingewiesen hat, mußte die Analysenprobe mit Hilfe eines Porzellantieglers der flüssigen Masse entnommen werden. Diese Probe, welche 5—8 g betrug, wurde fein zerkleinert und aus derselben wurden für die Analyse 0.25—4 g abgewogen. Der Phosphor wurde stets als Magnesiumpyrophosphat bestimmt, nach vorherigem Fällen mit Ammoniummolybdat. Um die Schmelze in Lösung zu bringen, wurde, je nach dem Phosphorgehalt, verschieden verfahren.

Phosphorarme Schmelzen (bis 2% P) wurden in HNO_3 gelöst und wie gewöhnliches phosphorhaltiges Eisen analysiert; solche mit einem größeren Phosphorgehalt bis zu 16% wurden in Königswasser unter Erwärmen gelöst. Phosphorreiche Schmelzen mußten durch vorheriges Schmelzen mit Natriumsuperoxyd in Nickel- oder Porzellantieglern in Lösung gebracht werden. Bei Benutzung von Porzellantieglern ist die Operation umständlicher, da noch die Kieselsäure, die in beträchtlicher Menge aus den Tiegeln in Lösung geht, entfernt werden mußte.

Sämtliche thermische Messungen wurden mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. N. S. KURNAKOW unter Benutzung des Normal-Thermoelementes von LE CHATELIER ausgeführt. Die in Metall eingetauchte Lötstelle wurde durch eine dickwandige, am einen Ende zugeschmolzene Porzellanröhre vor unmittelbarer Berührung mit dem ersteren geschützt.² Die Empfindlichkeit des

¹ *Ber. d. St. Petersb. Inst.* 9 (1908), 431.

² SAKLATWALLA benutzte zu diesem Zwecke eine Quarzröhre, die er zum

Thermoelementes wurde durch Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes soweit herabgedrückt, daß 1 mm der Galvanometerskala $3^{\circ},4$ und nur auf dem Eisenzweige $5^{\circ},4$ entsprach. Vor jeder Versuchsreihe wurde der Apparat durch Bestimmung konstanter Punkte geeicht; als solche dienten die Schmelzpunkte

des Nickels 1451°

des Kupfers 1084°

des Eutektikums der Legierung von Kupfer (28%) und Silber (72%) 778° .

Die Schmelztemperatur des Eisens wurde nach der des Platins (1780°) und des Nickels (1451°) wie auch durch Extrapolieren der Schmelzpunkte von Nickel und Kupfer ermittelt. Sie beträgt durchschnittlich 1514° .¹ Die Resultate der thermischen Messungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Das nach diesen Daten konstruierte Diagramm (Fig. 2) besteht aus drei Zweigen: *AB*, *BC* und *CD*.

Der erste Zweig (*AB*) — für das Eisen — ist wegen der besonderen Bedeutung der Schmelzen dieses Gebietes für die Technik der am eingehendsten untersuchte Teil des Diagrammes (siehe die Arbeit von STEAD). Auf demselben scheiden sich feste Lösungen von P in Eisen aus, deren Grenzkonzentration von STEAD zu 1.7% P ermittelt wurde. Dementsprechend weisen die Erstarrungskurven der Schmelzen von $0-1.7\%$ P je ein thermisches Halten auf, das dem Beginn der Erstarrung entspricht.² Bei Schmelzen mit größerem P-Gehalt treten sekundäre Haltepunkte auf, die dem Eutektikum entsprechen.

Schutz vor eindringenden Phosphordämpfen mit einem Magnesiumrohr umgab; den Raum zwischen den Röhren füllte er mit Eisenpulver. Der äußere Durchmesser der Magnesiumröhre betrug etwa 10 mm (bei uns war der Durchmesser der Porzellanröhre 6 mm). Könnte nicht diese Vorrichtung eine Verzögerung in der Übertragung der Wärmeeffekte von der Schmelze zur Lötstelle verursachen und ließe sich nicht die Differenz in den von mir und SAKLATWALLA beobachteten Erstarrungstemperaturen darauf zurückführen?

¹ Die meisten Beobachter geben für die Erstarrungstemperatur des reinen Eisens den Wert von $1500-1510^{\circ}$. SAKLATWALLA 1510° . Näheres darüber siehe CARPENTER, *Metallurgie* 1908, 5. Heft, S. 22. — MÜLLER, *Metallurgie* 7 (1909), Heft 5.

² Der Einfluß von P auf die Umwandlungstemperatur von γ -Fe in β -Fe und α -Fe ist vorläufig noch nicht untersucht worden, weil die thermische Analyse keine merklichen thermischen Effekte, die diesen Umwandlungen entsprächen, ergeben hat.

Tabelle 1.

% P		Temp. der Ausscheidg. d. primären Krystalle	Umwand- lungs- punkt	Eutekt. Halte- punkt	Temperatur- sprünge	Be- merkungen
Gewicht	Atom					
0.5	0.9	1505	—	—	—	
1.0	1.79	1480	—	—	—	
1.4	2.48	1450	—	—	—	
2.1	3.72	1430	—	935	—	
4.0	7.10	1320	—	925	—	
6.9	11.8	1210	—	1020	—	Geimpft
8.5	14.3	1115	—	1020	—	
10.0	16.7	1025	—	1020	—	
10.6	17.6	1035	—	1020	—	
12.2	20.0	1113	—	1025	—	
13.3	21.7	1130	—	1025	—	
13.7	22.2	1125	—	1018	—	
14.0	22.6	1138	—	1025	—	
15.0	24.1	1145	—	1037	—	
15.4	24.7	1152	—	1010	—	
15.6	25.0	1165	1155	1015	—	Geimpft
15.7	25.2	1192	1152	1010	—	„
15.75	25.3	1185	—	—	945—1030	
16.2	25.9	1212	—	—	945—1040	
16.4	26.2	1222	1158	—	—	Geimpft
16.4	26.2	1222	—	—	944—1025	
16.6	26.4	1235	—	—	1000—1040	
17.0	26.9	1260	1158	—	—	Geimpft
17.0	26.9	1260	—	—	930—1023	
17.8	28.1	1290	1096	—	—	
18.0	28.4	1300	1120	—	—	
19.1	29.8	1310	1115	—	—	
19.8	30.8	1328	—	—	930—945	
20.3	31.5	1330	1134	—	—	
21.0	32.4	1345	1120	—	—	

Dieses Eutektikum zeigt grofse Neigung zur Unterkühlung, was durch thermische Sprünge bei der Erstarrung zum Ausdruck kommt (genau so wie beim Nickelphosphideutektikum). Die Unterkühlung ist desto tiefer, je weniger eutektische Masse in der Schmelze ist; allein beim geringen Gehalt der ersteren ist die beim Erstarren derselben entwickelte Wärmemenge nicht ausreichend, um die ganze Schmelzmasse bis zur normalen eutektischen Temperatur zu erwärmen und daher gelangt bei phosphorarmen Schmelzen die Höhe der thermischen Sprünge nicht bis zur Horizontalen *EBF*.

Um die normale Lage des Eutektikums zu erhalten, mußte die Schmelze durch Eintragen kleiner Stücke Eisenphosphides geimpft werden. Für das Vorhandensein zweier Eutektika in diesem Gebiete

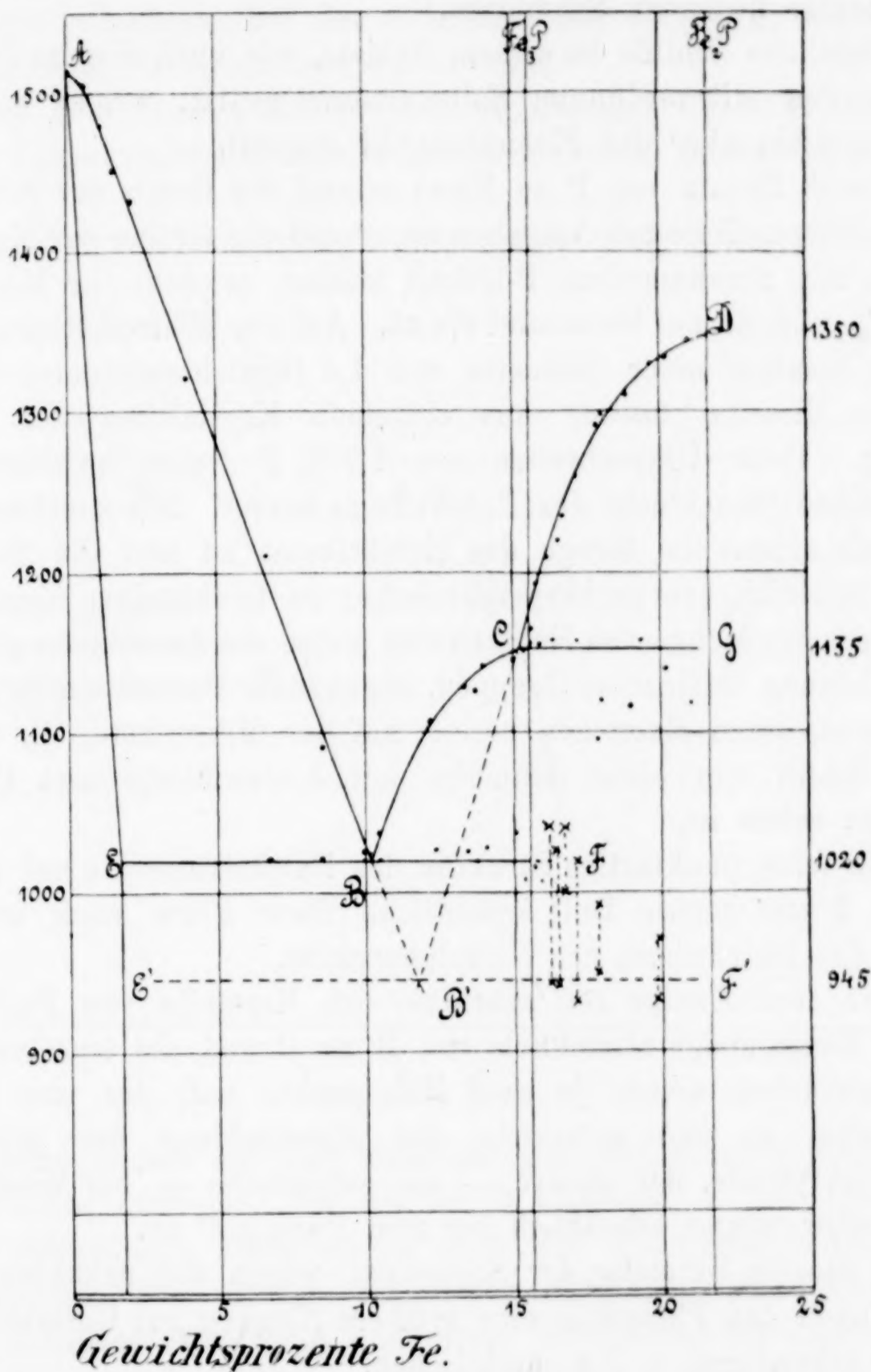


Fig. 2.

von verschiedener Konzentration, wie es SAKLATWALLA annimmt, liegt kein Grund vor.

In der neulich erschienenen, speziell dieser Frage gewidmeten Arbeit stellt GERKE¹ fest, daß die richtige Lage des Eutektikums

¹ Metallurgie 5, 604.

von Eisenphosphid einer geraden Linie (bei 980°) entspricht, was mit unseren Resultaten übereinstimmt.

Die Mikrophotographien illustrieren die Struktur der auf dem Eisenzweige liegenden Schmelzen.¹

Sämtliche Schliffe in diesem Gebiete, wie auch die des Zweiges *BC* wurden mit verdünnter Salpetersäure geätzt, welche die feste Lösung, nicht aber das Eisenphosphid angreift.

Durch Zusatz von P zu Eisen nimmt der Bruch der Schmelze ein grobkristallinisches Aussehen an, wobei die Grösse der Krystallflächen mit zunehmendem P-Gehalt wächst, erreicht ihr Maximum bei 1%, und darauf hin nimmt sie ab. Auf der Mikrophotographie 1 ist die Struktur einer Schmelze mit 1.4 Gewichtsprozenten P dargestellt; dieselbe besteht aus einzelnen Krystalliten der festen Lösung. Beim Überschreiten von 1.7% P treten zwischen den Krystalliten Einschlüsse des Eutektikums hervor. Mit zunehmendem P-Gehalt nimmt die Menge des Eutektikums zu und die Struktur geht allmählich von grobkristallinischer zu feinkörniger über. Bei beträchtlicher Menge des Eutektikums treten die Ausscheidungen der festen Lösung in einzelne Gruppen, sogenannte Tannenbaumkrystalle zusammen, deren Entstehen bereits auf der Mikrophotog. 2, welche einen Schliff von einer Schmelze mit 4 Gewichtsprozent P darstellt, zu sehen ist.

Die feine punktartige Struktur des Eutektikums ist auf Photograph 3 (der dunkle Teil) ersichtlich. Ihrer Form nach erinnert sie an das Eutektikum der Nickelphosphide.

Auf dem Zweige *BC* scheiden sich Krystalle von Fe_3P aus. Dieser Zweig steigt allmählich von *B* zu *C* und die einzelnen Erstarrungskurven weisen je zwei Haltepunkte auf; der eine steigt regelmässig an und entspricht der Ausscheidung der primären Phosphidkrystalle, der andere — der eutektische — bei konstanter Temperatur nimmt allmählich bis zum Punkte *C* ab.

In diesem Bereiche der Schmelzen zeigen die primären Ausscheidungen des Phosphids eine grössere Neigung zur Unterkühlung als die sekundären — die eutektischen.

Zur Illustration der Struktur der Schmelzen können die Mikrophotogramme 3 und 4 dienen.

Auf denselben sind die rhomboidalen lamellenartigen Fe_3P -Krystalliten, umgeben vom Eutektikum, zu sehen.

¹ Die Struktur des Eisenzweiges ist in der oben erwähnten Abhandlung von GERKE eingehend beschrieben.

Mikrophotogramm 3 zeigt die Struktur einer Schmelze mit 12.2 Gewichtsprozenten P. Die Menge der dunklen eutektischen Komponente nimmt mit der Zunahme von P ab (Fig. 4) und verschwindet vollständig bei der Schmelze mit 15.6% P, wenn man dieselbe beim Erstarren langsam abkühlt.¹

Auf dem letzten Zweige des Diagrammes *CD* läßt sich eine rasche Temperaturerhöhung der Ausscheidung der primären Krystalle

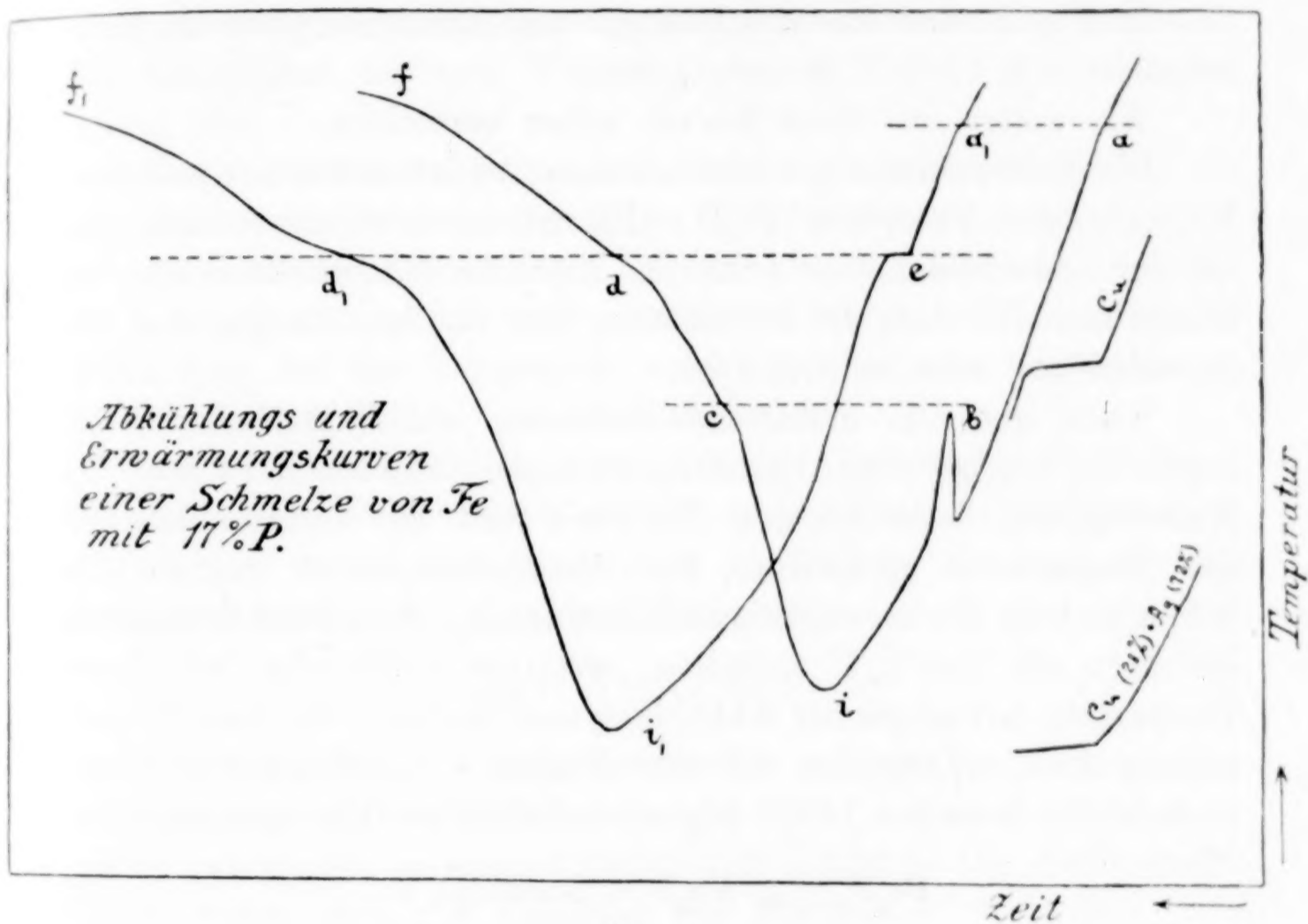


Fig. 3.

beobachten, wobei auf den einzelnen Erstarrungskurven sekundäre Haltepunkte auftreten, die bis zu *D* abnehmen. Der Charakter dieser sekundären Halte ist je nach den Abkühlungsbedingungen verschieden. Bei ruhiger, langsamer Abkühlung der Schmelzen dieses Gebietes erfolgt die endgültige Erstarrung bei inkonstanter Temperatur im Intervalle von 900—1000° und ist von thermischen Sprüngen, die bis zu 100° erreichen, begleitet.

Wenn man aber diese Schmelzen beim Erstarren mit Stückchen einer Fe_3P enthaltenden Schmelze impft, so liegen die sekundären

¹ Eine langsame Abkühlung wurde erzielt durch sukzessive Einschaltung von Widerständen in den Kreis des elektrischen Ofens.

Haltepunkte bei einer konstanten Temperatur, die der Linie CG des Diagrammes entspricht.

Ich nahm zwei Schmelzen von derselben Zusammensetzung. Die eine wurde langsam ohne Impfung abgekühlt und nachher wiederum langsam erhitzt.

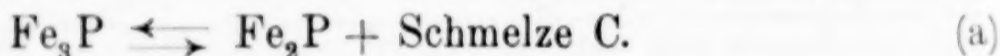
Die zweite Schmelze wurde beim Erstarren mit Fe_3P bei einer Temperatur etwas oberhalb der Linie CG geimpft und darauf langsam zum Schmelzen gebracht.

In Fig. 3 sind die Abkühlungs- und Erwärmungskurven einer Schmelze mit 17% P wiedergegeben.

Wir wollen uns diese Kurven näher betrachten.

Die Haltepunkte aa_1 entsprechen der Ausscheidung der primären Krystalle des Phosphids Fe_2P . Es ist hervorzuheben, daß die bei der Ausscheidung der primären Krystalle entwickelte Wärme so unerheblich ist, daß die Bestimmung der richtigen Temperatur der Ausscheidung sehr schwierig ist.

Wenn man die erstarrende Schmelze mit Kryställchen Fe_3P impft, so erfolgt die Abkühlung nach der Geraden a_1ei und die Enderstarrung findet bei dem Punkte e statt, der der Geraden CG des Diagrammes entspricht. Bei dieser Temperatur beginnt die Schmelze beim Rückerwärmen zu schmelzen (d_1). Sämtliche Schmelzen, die mehr als 15.6% P enthalten, erstarren vollständig bei dieser Temperatur (bei langsamer Abkühlung und Impfen). Da diese Temperatur auf einer Geraden mit dem Punkte C des Zweiges BC liegt, so findet bei derselben (1155°) folgendes chemisches Gleichgewicht statt.



Beim Abkühlen der Schmelzen entsteht bei dieser Temperatur die Verbindung Fe_3P , beim nachherigen Erhitzen zerfällt sie unter Abscheidung des Phosphids Fe_2P .

Schmelzen von der Zusammensetzung C , bis zu der der Ordinate Fe_3P entsprechenden, haben geringe tertiäre Halte bei 1025°, die dem Eutektikum B entsprechen. Diese Halte überschreiten (besonders bei raschem Abkühlen) die Ordinate Fe_3P , was sich z. B. bei einer Schmelze mit 15.7% P beobachten läßt und dadurch zu erklären ist, daß bei der gegebenen Abkühlungsgeschwindigkeit die Reaktion (a) nicht bis zu Ende verläuft.

Wird die Schmelze mit 17% P nicht geimpft (mit Fe_3P -Kryställchen), so erfolgt ihre Abkühlung auf der Kurve ABC mit einem scharfen thermischen Sprunge von 930—1023°.

Diese Sprünge sämtlicher Legierungen von *C* bis *D* finden in einem bestimmten Temperaturintervall 933—1040° statt. Beim Erhitzen der ohne Impfung erstarrenden Schmelzen treten im Bereiche der Temperatursprünge deutliche Knickpunkte auf (Punkt *c* der Kurve *icdf*).

Vom Punkte *c* steigt die Temperatur, wie aus der Erwärmungskurve von einer Schmelze mit 17% P ersichtlich, langsam bis zum Punkte *d*, bei dem ein sekundärer Haltepunkt auftritt, der auf der entsprechenden Abkühlungskurve fehlt; bei weiterem Erhitzen steigt die Temperatur bis zum Punkte *f*, wo die Schmelze vollständig flüssig wird.

Es ist höchst wahrscheinlich, daß im betreffenden Falle ein sogenanntes instabiles (metastabiles) Gleichgewicht vorliegt.

Bei sämtlichen Schmelzen von der Zusammensetzung *C* bis *D*, die sich gegenüber Fe_3P stark unterkühlen lassen, erfolgt die fernere Erstarrung, bei der Temperatur unterhalb *CG* nach Ausscheidung der primären Krystalle, auf der Kurve *CB'*.

Beim Sinken der Temperatur bis *B'*, beginnt das Eutektikum, bestehend aus Fe_2P und $\text{FeP}^{0-3.12}$, zu erstarren. Die primären eutektischen Ausscheidungen fördern die Bildung eines bei der betreffenden Temperatur stabileren Phosphides:



Diese Reaktion verläuft gewöhnlich zu gleicher Zeit mit der Ausscheidung des Eutektikums, kann aber mitunter auch nach dessen (wenigstens teilweiser) Erstarrung erfolgen. Die Abkühlungskurven haben dann das Aussehen von Fig. 4.

Die mikroskopischen Untersuchungen bestätigen die Annahme bezüglich der Unterkühlungserscheinung der Schmelzen bei der Linie *CG*.

Schliff 5 veranschaulicht die Struktur einer ohne Unterkühlung erstarrten Schmelze (sie wurde geimpft). Das ganze Feld besteht aus großen Körnern, die sich ihrer Farbe nach unterscheiden beim Ätzen mit Königswasser, das die Oberfläche der einen Körner (Fe_3P) zerfrisst und die anderen (Fe_2P) fast gar nicht angreift.

Die hellen Körner sind von allen Seiten von dunklen Bestandteilen umgeben. Ein ganz anderes Bild liefert der Schliff einer Schmelze von derselben Zusammensetzung, die aber beim Erstarren geimpft wurde. Auf demselben sind große helle zerfressene Krystalliten (Fe_2P), die sich beim Polieren leicht färben, umgeben von einer

komplizierten Komponente, ersichtlich, was sehr an das Eutektikum erinnert. Während der helle Teil dieser eutektischen Komponente ebenso wie Fe_2P sehr schwer von Säuren angegriffen wird, läßt sich der andere sehr leicht mit verdünnter Salpetersäure ätzen.

SAKLATWALLA betrachtet diesen zweiten komplizierten Bestandteil als das Eutektikum der Phosphide Fe_3P und Fe_2P . Sein Verhalten gegenüber verdünnter Salpetersäure, welche weder Fe_3P noch Fe_2P angreift, spricht gegen diese Annahme.

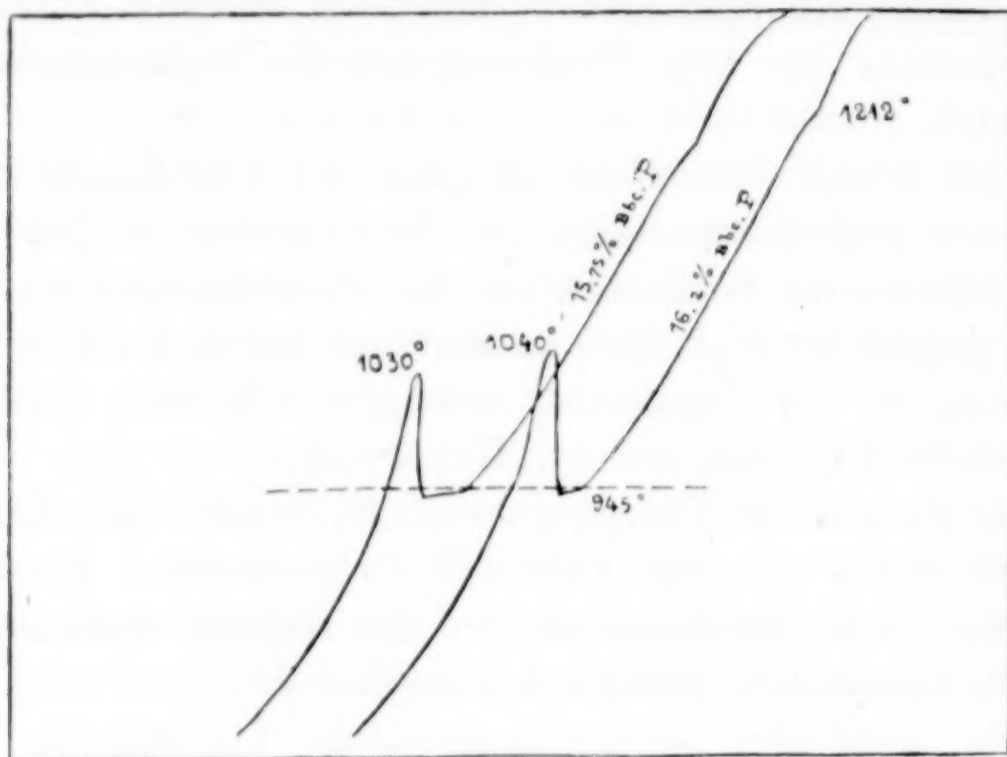


Fig. 4.

Da eine Schmelze mit 21 Gewichtsprozenten P bei 1120° noch einen deutlichen Haltepunkt aufweist, so wird die Konzentration der festen Lösung in diesem Gebiete (wenn es überhaupt eine solche gibt) 0.5% nicht übersteigen. Nach SAKLATWALLA ist dieselbe etwa 1.5% P.¹ Der Umstand, daß die Dauer der dem Umwandlungspunkte entsprechenden Haltepunkte in der Richtung zur Ordinate Fe_2P abnehmen, läßt die Annahme zu, daß ein Phosphid gerade von dieser Zusammensetzung vorliege.

Die Methode TAMMANNs ließe sich hier nicht benutzen, da es unmöglich ist, kleine Unterkühlungen neben Ordinate DH zu vermeiden.

Stäbchen von Schmelzen mit mehr als 15.6% P zeichnen sich durch ihre Porosität und Sprödigkeit aus, was die Herstellung guter

¹ SAKLATWALLA gibt für die Schmelze mit 20.78% P, nach seiner Meinung einer festen Lösung, einen zweiten Haltepunkt bei 1078° an, welcher wahrscheinlich unserem Umwandlungspunkt C entspricht.

Schliffe erschwert. Schmelzen, die ihrer Zusammensetzung nach dem Phosphide Fe_2P nahe kommen, sind so spröde, daß sie sich leicht zerkleinern lassen und dabei in Krystallpulver zerfallen. STEAD zerkleinerte mit leichtem Druck eine Schmelze von 18% P und mit Hilfe eines Magneten konnte er sie in ihre Bestandteile (Fe_3P wird angezogen) zerlegen.

Aus der Analyse dieser Bestandteile, welche fast in gleichen Mengen in die Schmelze eingehen, fand STEAD: in dem einen — 15.82% P, in dem anderen 21.5% P, was den Formeln Fe_3P und Fe_2P sehr nahe kommt.

Durch die in den letzten Jahren von vielen Beobachtern ausgeführten Arbeiten über die Phosphide, Arsenide und Antimonide der Metalle, tritt die Analogie der Typen dieser intermetallischen Verbindungen für die Metalle der Eisenreihe der VIII. Gruppe des periodischen Systemes deutlich zutage.

Fügt man zu diesen künstlich dargestellten Verbindungen noch diejenigen, die in der Natur als Minerale vorkommen hinzu, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 2.

M	R	M_3R	M_5R_2	M_2R	M_3R_2	MR	MR_2	
Mn	P		Mn_5P_2			(MnP)		(1)
	As			(Mn_2As)		(MnAs)		(2)
	Sb			Mn_2Sb	Mn_3Sb_2			(3)
Fe	P	Fe_3P^*		Fe_3P				(4)
	As			Fe_2As	Fe_3As_2	FeAs	FeAs_2^*	(5)
	Sb				Fe_3Sb_2		FeSb_2	(6)
Co	P			Co_2P				(7)
	As		Co_5As_2	Co_2As	Co_3As_2	CoAs	CoAs_2^*	(8)
	Sb					CoSb	CoSb_2	(9)
Ni	P	Ni_3P	Ni_5P_2	Ni_2P				(10)
	As		Ni_5As_2		Ni_3As_2	NiAs*	NiAs_2^*	(11)
	Sb	(Ni_3Sb)	(Ni_5Sb_2)			NiSb	(NiSb_2)	(12)
Cu	P	Cu_3P	Cu_5P_2					(13)
	As	Cu_3As^*	Cu_5As_2					(14)
	Sb	Cu_3Sb		Cu_2Sb				(15)

1. In Klammern stehen diejenigen Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht genau festgestellt worden oder bei verschiedenen Forschern verschieden angegeben ist. Speziell sind die Arsenide des Mangans überhaupt keinem systematischen Studium unterzogen worden. Sie wurden von WEDEKIND nach dem Aluminium-Thermitverfahren dargestellt; bei der Untersuchung ihrer magnetischer Eigenschaften fand er, daß das unmagnetische MnAs beim Erwärmen in das magnetische Mn_2As übergeht.

Die Antimonide des Nickels sind von KURNAKOW und PODKOPAJEW, nachher von LOSSEW untersucht worden. Während die ersten die Verbindungen Ni_2Sb , NiSb und NiSb_2 angeben, gibt LOSSEW Ni_5Sb_2 , NiSb und Ni_4Sb_5 an; außerdem weist er auf die Bildung des Körpers Ni_4Sb im festen Zustande hin, zu dem keine Analoga in unserer Tabelle vorhanden sind und von dessen Existenz keine Andeutungen bei KURNAKOW und PODKOPAJEW zu finden sind. Bei der nickelreichen Verbindung sind beide Typen Ni_3Sb und Ni_5Sb_2 häufig (die Differenz beträgt 3.5 Atomprozent Sb); dagegen ist die Verbindung NiSb_2 , wegen ihrer Analogie mit den Diantimoniden des Eisens und Kobalts, die wahrscheinlichere.

2. Mit Sternen sind Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gezeichnet. Hierher gehören(16):

$(\text{FeNi})_3\text{P}$ — Schreibersit oder Rabdit — ein Mineral, das in meteorischem Eisen vorkommt. Das Verhältnis des Eisens zu Nickel in demselben ist verschieden, was auf den Isomorphismus des Phosphids Fe_3P mit Ni_3P hinweist;

FeAs_2 — Eisenarsenid — Löllingit;

CoAs_2 — Speiskobalt oder Schmaltin (regulär. System) und Safflorit (rhomb. System);

NiAs — roter Nickelkies oder Kupfernickel (hexag. System);

NiSb — Antimonnickel oder Breithauptit (hexag. System);

NiAs_2 — Chloantit (regulär. System) und weißer Nickelkies oder Rammelsbergit (rhomb. System);

Cu_2As — Arsenikkupfer oder Domeikit.

3. Für Pt, das in derselben Vertikalreihe mit Nickel steht, geben FRIEDRICH und LEROUX (17) in einer neulich erschienenen Arbeit folgende Antimonide an: PtSb_2 , PtSb und Pt_5Sb_2 , wobei PtSb_2 ein Maximum der Schmelztemperatur besitzt.

Das letztere Diantimonid wurde bereits früher von A. A. BAIKOW und N. N. LAMIN (18) erhalten.

Von Pt ist eine Verbindung mit Arsen — PtAs_2 — be-

kannt, nämlich das in Kanadischen Goldsand gefundene Mineral Sperrilit.

Die angeführte Tabelle gestattet einige Regelmäßigkeiten, die aus der Stellung der Elemente im periodischen System hervorgehen, anzudeuten.

So läßt sich bei den typischen Metallen der VIII. Gruppe Fe, Co, Ni eine größere Mannigfaltigkeit der Verbindungstypen als wie bei den Anfangsgliedern der Reihe Mn einerseits und Cu andererseits, beobachten. Betrachtet man die Phosphide, Arsenide und Antimonide der Metalle der anderen Gruppen des periodischen Systems, so erweisen sie sich in den meisten Fällen als Derivate des Phosphorwasserstoffs PH_3 und seltener PH_2 (19).

Ferner sieht man beim Fortschreiten von P zu Sb, daß während bei P die metallreichen Verbindungen (z. B. Me_3P) am stabilsten sind, bei Arsen und besonders beim Antimon, das sich in freiem Zustande als Metall erweist, die an As- und Sb-reichen Verbindungen, wie z. B. MSb_2 ¹ von stabilerer Form sind.

Dieser Typus MX_2 ist der in der Natur am meisten verbreitete bei den Verbindungen der Schwermetalle mit den Elementen der V-Gruppe des periodischen Systems. Hierher gehören die oben erwähnten Minerale des Löllingittypus; demselben Typus können auch sämtliche mineralische Kiese angehören, bei denen As und Sb häufig durch S ersetzt wird, wie z. B. FeSAs — Arsenikkies oder Mispikel — und NiSbS — Ulmannit; als deren Repräsentant FeS_2 — Pyrit (regulär. System) oder Markasit (rhomb. System) (20) erscheint.

Herrn Prof. N. S. KURNAKOW spreche ich für seine wertvollen Ratschläge bei dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

Literaturangaben.

- (1) ŽEMCZUŽNY und EFREMOW, *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* **7** (1907), 511; *Journ. russ. chem. Ges.* **39** (1907), 777; *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 241.
- (2) WEDEKIND, *Z. f. Elektrochem.* **11**, 850; *C. B.* **1 a** (1906), 124.
- (3) WILLIAMS, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 1.
- (4) STEAD, *Journ. Iron and Steel Inst.* **58** (1900), 60; *Bull. soc. d'encouragement* **1** (1902); SAKLATWALLA, *Phosphoreisen, seine Konstitution*, Berlin 1908.
- KONSTANTINOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **11** (1909), 515.
- (5) FRIEDRICH, *Metallurgie* **4** (1907), 129.

¹ Bei Bi, dem weitgehendsten Analogon des P, haben wir die Verbindung NiBi_3 und NiBi , siehe: *Z. anorg. Chem.* **57**, Heft 1.

- (6) KURNAKOW und KONSTANTINOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 8 (1907), 140; *Journ. russ. chem. Ges.* 39 (1907), 227; *Z. anorg. Chem.* 58, 81.
- (7) ŽEMCZUŽNY und SCHEPELEW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 11 (1909), 677.
- (8) FRIEDRICH, *Metallurgie* 5 (1902), 150.
- (9) KURNAKOW und PODKAPAJEW (vorläufige Mitteilung), *Journ. russ. chem. Ges.* 38 (1906), 463. — LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 293.
- (10) KONSTANTINOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 9 (1908), 431; *Journ. russ. chem. Ges.* 40, 714; *Z. anorg. Chem.* 60, 405.
- (11) ŽEMCZUŽNY, *Journ. russ. chem. Ges.* 39 (1907), 123. — FRIEDRICH, *Metallurgie* (1907), 4, 200.
- (12) KURNAKOW und PODKAPAJEW, (vorläufige Mitteilung), *Journ. russ. chem. Ges.* 37 (1905), 1289. — LOSSEW, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 58. — PUSCHIN, Das Potential und die chemischen Konstitution der Metallegierungen. St. Petersburg (1906), S. 143.
- (13) HEYN und BAUER, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 129.
- (14) FRIEDRICH, *Metallurgie* 2 (1905), 20.
- (15) BAIKOW, *Memoiren des St. Petersb. Techn. Ges.* (1903), Oktober.
- (16) LEBEDIEFF, *Lehrbuch der Mineralogie*.
- (17) FRIEDRICH und LEROUX, *Metallurgie* 6 (1903), 1.
- (18) BAIKOW und LIAMIN, *Journ. russ. chem. Ges.* 32 (1900), 269.
- (19) TAMMANN, *Z. f. Elektrochem.* 14, 789.
- (20) Über die chemische Natur und Konstitution der Verbindungen vom Typus MR_2 siehe: GROTH, *Tabellarische Übersicht der Mineralogie* 3 (1898), 21. — KURNAKOW und KONSTANTINOW, Antimonide des Eisens; *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 8 (1907), 140.

St. Petersburg, Polytechn. Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1909.

Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor.

Von

THEODORE W. RICHARDS und HOBART HURD WILLARD.¹

Mit 4 Figuren im Text.

I. Teil: Das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid und Silber.

Einleitung.

Die vorhandene Unsicherheit im Atomgewicht des Silbers bedingt Verwirrung und Unsicherheit in der ganzen Reihe der Atomgewichte. Bereits vor langer Zeit hatte DUMAS² gezeigt, daß STAS bei all seiner Sorgfalt es nicht erreicht hatte, reines Silber darzustellen, und daß deswegen die auf Silber bezogenen Atomgewichte einer Revision bedürftig wären. Später suchte STAS³ in Erwiderung auf DUMAS' Einwand die in seinem Metall verbliebene Sauerstoffmenge zu bestimmen, wobei er jedoch nur eine Spur nachweisen konnte. Deswegen war viele Jahre lang DUMAS' Kritik ohne rechte Stütze. Eine sorgfältige Untersuchung über STAS' Arbeiten zeigte jedoch, daß das Metall, welches er in seinen letzten Versuchen benutzt hatte, nicht in derselben Weise bereitet war, wie das bei seiner Untersuchung über die Atomgewichte verwendete; daher bewies denn auch Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff in dem später hergestellten Material nur wenig für die Eigenschaften der früheren Proben. Tatsächlich wurde 1903 im chemischen Laboratorium der Harvard University gezeigt,⁴ daß STAS' Silber so ver-

¹ Aus dem Journ. Amer. Chem. Soc. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² DUMAS, *Ann. chim. phys.* **14** (1878), 289.

³ *Oeuvres Complètes* III, 106. (Bruxelles 1903).

⁴ RICHARDS und WELLS, „Revision d. Atomgewichte von Natrium und Chlor“, Carnegie Inst. of Washington, Nr. 28; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 459; *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 56. Die Arbeit ist auch vollständig abgedruckt in „Experimentelle Untersuchungen über die Atomgewichte von T. W. RICHARDS (Hamburg 1909), S. 689, sowie in *Chem. News* **93**.

unreinigt war, daß es wenigstens 0.015% fester Bestandteile enthielt, und daß deswegen sowohl sein Wert für das Atomgewicht des Silbers, wie auch die anderen, die auf diese Zahl bezogen waren, fehlerhaft sein müßten. Offenbar mußte STAS' Zahl für Silber zu hoch sein; aber zu jener Zeit wurde kein Versuch gemacht herauszufinden, wie groß der Fehler sein möchte, da die Ermittlung dieser Größe eine etwas komplizierte Angelegenheit ist. Seit dieser Zeit haben sich besonders durch die Bemühungen von GUYE die Beweise gehäuft, welche zeigen, daß der Unterschied erheblich ist. Da die meisten anderen Elemente auf Sauerstoff erst durch die Vermittlung von Silber bezogen werden, und zwar wegen der Unlöslichkeit der Silbersalze und ihrer leichten Fällbarkeit, so bildet diese Unsicherheit im Atomgewicht des Silbers eine sehr ernste Angelegenheit. In der Tat kann die Mehrzahl der Atomgewichte erst dann in zuverlässiger Weise auf Sauerstoff bezogen werden, wenn die Beziehung zwischen Silber und Sauerstoff ohne jeden Zweifel festgestellt ist.¹

Es war der Gegenstand der hier vorliegenden Untersuchung, die geeignetste Methode zur Erreichung dieses Zweckes aufzufinden, und die größtmögliche Genauigkeit bei der Lösung des Problems zu erreichen. Wir waren so glücklich, aus früheren Untersuchungen Nutzen ziehen zu können, da viele der vorhandenen Schwierigkeiten bereits bei vorhergehenden Arbeiten, die in diesem Laboratorium ausgeführt sind, überwunden werden konnten. Bevor wir die vorliegende Untersuchung besprechen, wird es von Nutzen sein, kurz die Arbeiten zu überblicken, die sich mit dem Verhältnis Sauerstoff:Silber beschäftigen. Leider ist keine Verbindung von Silber und Sauerstoff vorhanden, die für eine genaue Untersuchung geeignet wäre. Die beiden gewöhnlichen Oxyde des Silbers sind viel zu unbeständig, um Resultate von einiger Genauigkeit geben zu können, und außerdem ist die Sauerstoffmenge auch in dem höheren dieser Oxyde nur verhältnismäßig gering; deswegen würden die unvermeidlichen Bestimmungsfehler bei der Berechnung stark vergrößert werden. Aus diesem Grunde ist es notwendig, wie auch STAS es getan hat, eine Verbindung von Silber und Sauerstoff zu untersuchen, die noch ein drittes Element enthält; für diesen Zweck stehen verschiedene Salze zur Verfügung. STAS selbst benutzte hauptsächlich die Chlorate, Bromate und Jodate, indem er das Ver-

¹ „Bericht der internationalen Kommission für Atomgewichte 1906“, GUYE und TER GAZARIAN, *Compt. rend.* 143 (1906), 411; NOYES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 1719.

hältnis $3\text{O}:\text{Ag}$ bestimmte durch Multiplikation der von ihm für die verschiedenen Verhältnispaaire gefundenen Zahlen, nämlich:

$$\frac{3\text{O} \cdot \text{KCl}}{\text{KCl} \cdot \text{Ag}} = \frac{3\text{O}}{\text{Ag}}; \frac{3\text{O} \cdot \text{AgCl}}{\text{AgCl} \cdot \text{Ag}} = \frac{3\text{O}}{\text{Ag}}; \frac{3\text{O} \cdot \text{AgBr}}{\text{AgBr} \cdot \text{Ag}} = \frac{3\text{O}}{\text{Ag}}; \frac{3\text{O} \cdot \text{AgJ}}{\text{AgJ} \cdot \text{Ag}} = \frac{3\text{O}}{\text{Ag}}$$

In jedem Falle wurde das erste Verhältnis erhalten durch Zersetzung eines Halogenats, d. h. eines Chlorats, Bromats oder Jodats, und das zweite Verhältnis durch Vergleich von Silber mit einem Halogenid. Wenn die genaue Identität des Halogenids aus jedem Sauerstoffsaltz mit dem bei dem entsprechenden zweiten Prozeß benutzten erwiesen werden könnte, und wenn die verschiedenen Substanzen rein gewesen wären, so müßte man das Verfahren bewundernswert nennen; leider aber sind diese beiden wichtigen Bedingungen nicht vollständig erfüllt worden. Überdies haben sich andere kleinere Fehler in die Untersuchung eingeschlichen.¹

Nitrat und Sulfat des Silbers wurden gleichfalls von STAS untersucht und seine Zahlen, die aus diesen Stoffen erhalten waren, können in ähnlicher Weise benutzt werden.

Diese Untersuchungen sind neuerdings mit größerer Genauigkeit in diesem Laboratorium wiederholt worden, doch ist hier das Ergebnis durch die Tatsache kompliziert, daß weder die Beziehung von Stickstoff zu Silber noch von Schwefel zu Silber genau bekannt ist. Allerdings kann ja Stickstoff vermittels der Gasdichten in sehr wahrscheinlicher Weise mit Sauerstoff verknüpft werden, doch ist dies eher eine physikalische als eine chemische Methode zur Bestimmung von Atomgewichten. Obwohl sie ohne Zweifel als stützender Beweis ausgezeichnete Dienste leistet, so ist ihre Beweiskraft doch nicht so bündig, wie eine chemische Methode. Andererseits ist das Atomgewicht des Schwefels durchaus nicht sicher.

Ohne den Versuch zu machen, eine vollständige historische Besprechung zu geben, wollen wir hier nur die wichtigsten Resultate anderer Untersuchungen erwähnen. Die interessanten und wertvollen Resultate von DIXON und EDGAR,² von W. A. NOYES³ und H. C. P. WEBER und von EDGAR allein⁴ über die quantitative Syn-

¹ Die beste Besprechung dieses Gegenstandes findet sich in BRAUNERS bewundernswerter Diskussion über „Fundamentale Atomgewichte“ in ABEGGS „Handbuch der anorganischen Chemie“ II, 1, S. 177–82.

² *Phil. Trans.* **205**, 169.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 13.

⁴ *Proc. Roy. Soc. London (A)* **81** (1908), 216.

these von Chlorwasserstoffsäure tragen weniger direkt zur Aufklärung der fraglichen Angelegenheit bei, da sie zwei andere Verhältnisse einführen müssen, nämlich das von Wasserstoff zu Sauerstoff und das von Chlor zu Silber, um das Problem zu lösen, nämlich folgendermaßen:

$$\frac{2\text{H}}{2\text{Cl}} \cdot \frac{2\text{Cl}}{2\text{Ag}} \cdot \frac{\text{O}}{2\text{H}} = \frac{\text{O}}{2\text{Ag}}.$$

Selbst wenn das Resultat nicht belastet wäre mit all den Fehlern, die in den aufzunehmenden Zahlen liegen können, würde es nicht sehr zufriedenstellend sein, weil Sauerstoff mit mehr als seinem 13fachen Gewicht von Silber verglichen wird, und jeder Fehler sich bei der Berechnung stark vergrößern muß.

Eine einfachere arithmetische Behandlung ist erforderlich bei der neuen interessanten vollständigen Analyse von Nitrosylchlorid, NOCl, von GUYE und FLUSS,¹ aber das Ergebnis ist gleichfalls noch dem letzten Einwand ausgesetzt. Es ist nämlich:

$$\frac{\text{O}}{\text{Cl}} \cdot \frac{\text{Cl}}{\text{Ag}} = \frac{\text{O}}{\text{Ag}}.$$

Hier ist das Gewicht des Sauerstoffs für ein gegebenes Gewicht Silber doppelt so groß, wie im letzten Falle. Eine aussichtsreichere Methode ist von BAXTER² entwickelt und mit Hilfe von G. S. TILLEY ausgeführt worden, nämlich die direkte Analyse von Jodpentoxyd durch Zersetzung. In dieser Weise kann mit beträchtlicher Genauigkeit das Verhältnis J:5O bestimmt werden und durch Multiplikation der Resultate mit dem Verhältnis von Silber zu Jod³ erhält man sofort das Verhältnis 2Ag:5O, nämlich:

$$\frac{5\text{O}}{2\text{J}} \cdot \frac{2\text{J}}{2\text{Ag}} = \frac{5\text{O}}{2\text{Ag}}.$$

Wäre das zweite Verhältnis mit der größten Genauigkeit bekannt, so würde dies ein ausgezeichnetes Verfahren sein. Aber die eigenartige Natur des Silberjodids hat es verhindert, daß bei dieser Substanz ebenso genaue Resultate erhalten werden konnten, wie bei den anderen Silberhalogeniden.

¹ *Journ. phys. chim.* **6** (1908), 732.

² BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 201.

³ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **41** (1905), 73.

Die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Werte liegen zwischen 107.92, basiert auf EDGARS Wert für Chlor und MORLEYS Wert für Wasserstoff und 107.85 basiert auf BAXTER und TILLEYS Arbeit mit Jodpentoxyd, und es ist sicher, zu schliessen, dass der wahre Wert zwischen diesen äussersten Grenzen liegt. Nichtsdestoweniger ist der Grad der Unsicherheit (0.07 oder deutlicher über $\frac{1}{20}\%$) viel zu gross für eine Zahl von solcher Bedeutung.

Die Notwendigkeit einer weiteren Untersuchung über das Verhältnis des Silbers zu Sauerstoff liegt klar zutage und die vorliegende Mitteilung berichtet von einer ausgedehnten Untersuchung, die sich über 2 Jahre erstreckte und die ganz neue Ergebnisse zutage gefördert hat, die scheinbar von gröfserer Zuverlässigkeit sind, als irgendwelche anderen, die man vorher erhalten hatte.

Der erste Schritt bestand darin, dass man alle Substanzen, bei denen man möglicherweise hoffen konnte, weitere Aufklärung über dieses sehr wichtige Verhältnis zu erhalten, mit gröfster Sorgfalt durchmusterte, um festzustellen, ob man nicht einen besseren Ausgangspunkt finden könnte. Nach den vorausgegangenen Bemerkungen hängt offenbar die Auswahl des Stoffes für diesen Zweck von mehr als einer Erwägung ab. In erster Linie ist es wichtig, dass die tatsächlichen Gewichte der zwei Elemente, die zueinander in Beziehung gesetzt werden, nicht zu sehr voneinander abweichen, so dass der bei einem gemachte Fehler sich bei der Berechnung des anderen nicht zu sehr vergrößert; da nun das Atomgewicht des Sauerstoffs viel geringer ist als das des Silbers, so muss daher, wenn möglich, der Vergleich zwischen mehreren Sauerstoffatomen mit einem Atom Silber stattfinden. Aus diesem Grunde wurden die sauerstoffreichsten Salze zuerst untersucht. Es ist überdies notwendig, Salz von solcher Beschaffenheit zu wählen, dass die beiden Verhältnisse $\frac{MXO_y}{MX}$ und $\frac{MX}{Ag}$ jedes für sich genau bestimmt werden können. Im Hinblick auf diese Erfordernisse schienen die Perchlorate ein besonders günstiger Ausgangspunkt zu sein. Es ist in der Tat verwunderlich, dass alle früheren Forscher als Material ihrer Arbeit die Chlorate den Perchloraten vorgezogen haben, die stabiler sind, mehr Sauerstoff enthalten und auch leichter rein gewonnen werden können.

Die Wahl unter den Perchloraten wurde bestimmt durch die anderen Erwägungen, die immer einen wichtigen Faktor bei einer Wahl dieser Art bilden müssen, nämlich die Natur der zu wägenden

Substanzen. Um genaue Resultate erhalten zu können, müssen offenbar alle Substanzen, deren genaue Gewichte in Betracht kommen, vollständig gereinigt und sorgfältig getrocknet werden können, und die großen Schwierigkeiten hierbei werden im starken Maße durch die besondere Natur der Substanzen bedingt. Damit ein Stoff in reinem Zustande hergestellt werden kann, muß er leicht krystallisierbar sein, so daß er von den gewöhnlich vorhandenen Verunreinigungen befreit werden kann. Um ihn zu trocknen, muß er ohne Zersetzung schmelzbar sein. Perbromate existieren nicht und Perjodate sind zu unbeständig; unter den Perchloraten scheint die einzige Substanz, die diesen Erfordernissen entspricht, das Lithiumperchlorat zu sein, das bei 236° schmilzt und bei 300° keinen Sauerstoff verliert. Glücklicherweise ist dieser Stoff auch in anderen Beziehungen für den Zweck sehr geeignet. Die etwa vorhandenen Zersetzungsprodukte können leicht bestimmt werden, es krystallisiert gut und besitzt einen großen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit; deswegen kann es leicht in reinem Zustande hergestellt werden. Es ist nicht zerfließlich und in einigermaßen trockener Luft auch nicht hygroskopisch. Es kann aus dem Chlorid einfach hergestellt werden durch Eindampfen mit einem geringen Überschuss Überchlorsäure, wobei die weniger flüchtige Überchlorsäure leicht die flüchtigere Chlorwasserstoffsäure austreibt. Schließlich enthält es über 60% abgebbaren Sauerstoff, also wahrscheinlich mehr von diesem, als irgend eine andere bekannte Verbindung, wasserfreies Wasserstoffperoxyd nicht ausgeschlossen. 10ccm des Salzes, die ungefähr 24 g wiegen, enthalten soviel Sauerstoff, daß dieser unter normalen Bedingungen nahezu 10 l ausfüllt, und all dieser Sauerstoff wird abgegeben, wenn das Salz in Chlorid übergeführt wird. Lithium hat das geringste Atomgewicht von allen Metallen, und Chlor das geringste Atomgewicht von allen Halogenen, die Sauerstoffsalze bilden; deswegen ist leicht zu sehen, wie dieses günstige Verhältnis zustande kommt. Ein derartiger Stoff gibt ein viel besseres Mittel, ein Gas zu wägen, als irgend ein Versuch, es in unverbundenem Zustande zur Wägung zu bringen, bieten kann. Wenn man an die umfangreichen Apparate denkt, die zur Gaswägung notwendig sind, an die hiermit verknüpften Fehler, sowie an die unvermeidlich geringen Gasgewichte, so erkennt man leicht die Überlegenheit eines Verfahrens, bei dem ein festes Salz, das das Gas in außerordentlich kondensierter Form enthält, zur Verwendung kommt. Die Wägung des in Palladium absorbierten

Wasserstoffs, ein Verfahren, das bei der neuen Untersuchung über die Synthese des Wassers verwendet wurde, illustriert diesen Punkt. Im vorliegenden Falle können wir das Lithiumchlorid als ein außerordentlich wirksames Absorptionsmittel für Sauerstoff betrachten.

Lithiumperchlorat wurde jedoch endlich erst ausgewählt nach einer sorgfältigen Untersuchung der anderen Perchlorate, die sicherstellen sollte, daß keins von ihnen andere Vorteile böte, die die des ersteren aufwögen.

Die Aufmerksamkeit wurde zuerst auf Silberperchlorat gerichtet, das leicht durch Verdampfen einer Nitratlösung mit überschüssiger Perchlorsäure und Austreiben der freien Säure in der Hitze hergestellt werden kann. Das Salz ist außerordentlich zerfließlich, und nur schwierig ohne geringe Zersetzung zu trocknen. Sein Schmelzpunkt liegt so hoch (486°), daß es nicht vollständig geschmolzen werden kann, ohne daß heftige Zersetzung beginnt, und aus demselben Grunde würde eine genaue Bestimmung des in dem bei niedriger Temperatur getrockneten Salz zurückbleibenden Wassers schwierig, wenn nicht unmöglich sein. Silberperchlorat wurde deswegen aufgegeben, obwohl es einen großen Vorteil bietet: es wird leicht in Chlorid verwandelt in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas, selbst bei gewöhnlichen Temperaturen, so daß dies Verfahren keine Übertragung von Material bedingen würde. Die Reaktion ist keine Reduktion, da wasserfreie Perchlorsäure gebildet wird.

Die Alkaliperchlorate kamen demnächst zur Untersuchung. Kaliumperchlorat kann nicht ohne schnelle Zersetzung geschmolzen werden. Natriumperchlorat hat einen niedrigeren Schmelzpunkt (482°), aber es zersetzt sich langsam bei dieser Temperatur und kann deswegen nicht mit Genauigkeit gewogen werden. Alles wies deswegen auf das Lithiumperchlorat, dessen Vorzüge bereits besprochen sind.

Das Verhältnis von Silber zu Sauerstoff kann aus diesem Salz jedoch nur bestimmt werden, wenn das Verhältnis Lithiumchlorid : Silber bekannt ist. Es ist nämlich, wenn man die Beziehungen analog wie bei den Chloraten schreibt:

$$\frac{4\text{O}}{\text{LiCl}} \cdot \frac{\text{LiCl}}{\text{Ag}} = \frac{4\text{O}}{\text{Ag}}.$$

Unsere Kenntnis von diesem zweiten Verhältnis $\text{LiCl} : \text{Ag}$ beruht auf der zweifelhaften Untersuchung von STAS und diese war

im besten Falle mit den bekannten Fehlern behaftet, die in seine Untersuchungen über Kalium- und Natriumchlorid hineingekommen sind. Deswegen war es ein wesentlicher Schritt für die neue Arbeit, dieses Verhältnis festzustellen und bei dieser Gelegenheit auch das wahre Atomgewicht von Lithium. Selbst wenn Stas' Wert für Lithium jedoch genau gewesen wäre, anstatt, wie wir gefunden haben, fast einen Fehler von 1% zu zeigen, wäre noch genügend Grund für diese Neubestimmung mit demselben Material, das wir bei der Perchloratuntersuchung benutzt haben, vorhanden gewesen. Wird dieselbe Probe Lithiumchlorid bei der Bestimmung beider Verhältnisse benutzt, so ist offenbar der für das Sauerstoff-Silberverhältnis erhaltene Wert unabhängig von irgend einem anderen Atomgewicht und das Gewicht des Alkalichlorids wird ausgeschaltet. Es kommt nicht darauf an, ob dies Chlorid frei von anderen Alkalimetallen ist, oder ob es diese enthält. Die Anwendung eines unreinen Lithiumsalzes würde natürlich eine Verschwendung von Zeit sein, denn aus einem solchen Stoff könnte das Atomgewicht von Lithium nicht gleichzeitig gefunden werden.

Die Methoden zur Bestimmung dieser beiden Verhältnisse $\text{LiCl}:\text{Ag}$ und $4\text{O}:\text{LiCl}$ sind so sehr verschieden, daß sie getrennt behandelt werden sollen. Während die Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu einem Chlorid so häufig in diesem Laboratorium ausgeführt ist, daß sie keine Schwierigkeiten bietet, konnte die Bestimmung der in einem Perchlorat vorhandenen Menge Sauerstoff erst nach einer langen sorgfältigen Untersuchung ausgeführt werden. Der erstere von diesen beiden Prozessen geht natürlich dem letzteren voran. Dementsprechend wird die Bestimmung des Äquivalentes von Lithiumchlorid, bezogen auf Silber und auf Silberchlorid hier zuerst besprochen werden. Der zweite Abschnitt dieser Mitteilung enthält die Darstellung der Perchlorate und die Bestimmung des darin enthaltenen Sauerstoffs.

Wir nehmen mit Vergnügen die Gelegenheit wahr, der Carnegie Institution of Washington für freigebige Geldunterstützungen im Laufe dieser Untersuchungen unseren Dank auszusprechen.

Geschichte der Bestimmungen des Atomgewichtes von Lithium.

Ein Blick auf die folgende Tabelle, die die bisher erhaltenen Resultate enthält, zeigt sehr erhebliche Abweichungen.

Alle diese Bestimmungen mit einer Ausnahme sind vor mehr als 40 Jahren gemacht worden, und die neueste, die auch schon

Name	Jahr		Atomgewicht ¹	
			Ag = 107.93	Ag = 107.88
1. ARFVEDSON	1817	LiCl : AgCl	10.1	—
2. VAUQUELIN	1818	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	9.3	—
3. GMELIN	1819	Analyse des Li ₂ CO ₃	9.6	—
		Analyse des Li ₂ SO ₄	10.7	—
		GMELIN nimmt an	7.65	—
4. KRALOVANSKY	1827	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	10.1	—
5. HERMANN	1829	Li ₂ CO ₃ : CO ₂	6.1	—
		Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	6.1	—
6. BERZELIUS	1829	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	6.69	—
7. HAGEN	1839	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	6.6	—
8. MALLET	1856	LiCl : AgCl	6.96	6.96 *
		LiCl : Ag	6.92	6.92 *
9. TROOST	1857	Li ₂ CO ₃ vorläufiger Wert	6.5	—
10. MALLET	1859	Li ₂ SO ₄ : BaCl ₂	7.01	—
11. DIEHL	1862	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	7.04	—
		Li ₂ CO ₃ : CO ₂	7.03	7.03 *
12. TROOST	1862	Li ₂ CO ₃ : CO ₂	7.00	7.00 *
		LiCl : AgCl	6.96	6.96
		Li ₂ CO ₃ : Li ₂ SO ₄ , ein Versuch	7.13	—
13. STAS	1865	LiCl : Ag	7.006	7.003 *
		STAS selbst berechnet	7.022	—
		LiCl : LiNO ₃	6.92	6.96
14. DITTMAR	1889	Li ₂ CO ₃ : CO ₂	6.89	6.89

20 Jahre zurückliegt, erfolgte unter Benutzung einer zweifelhaften Methode. Es ist demnach klar, daß eine Neubestimmung des Atomgewichtes wünschenswert war, selbst wenn sie nicht wesentlich für die genaue Ermittlung der Werte von Silber und Sauerstoff mit Hilfe von Lithiumperchlorat wäre. Lithium allein unter den fünf Alkalimetallen ist in den letzten Jahren nicht hinreichend beachtet worden in dieser Beziehung.

Von den 23 Werten für das Atomgewicht des Lithiums verdienen nur die in der letzten Spalte auf Ag = 107.88 bezogenen

¹ Diese Tabelle ist aus BRAUNERS bewundernswertem Kapitel über diesen Gegenstand in ABEGGS „Handbuch d. anorg. Chemie“, II, 1, S. 106 entnommen. Die Nachweise auf die Originalarbeiten sind folgende: 1) *Schweigg. Journ.* 22 (1817), 93. — 2) *Ann. chim. phys.* 7 (1818), 284. — 3) *Gilb. Ann.* 72 (1822), 399. — 4) *Schweigg. Journ.* 54 (1827), 231. — 5) *Pogg. Ann.* 15 (1829), 480. — 6) *Pogg. Ann.* 17 (1829), 379. — 7) *Pogg. Ann.* 48 (1839), 361. — 8) *Sill. Am. Journ. Sci.* [2] 22 (1856), 349. — 9) *Ann. chim. phys.* [3] 51 (1857), 111. — 10) *Sill. Am. Journ. Sci.* [2] 28 (1859), 349. — 11) *Lieb. Ann.* 121 (1862), 93. — 12) *Compt. rend.* 54 (1862), 366. — STAS, *Oeuvres Complètes* 1, 710 und 717. — 14) *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 35 II, 429.

eine ernsthafte Betrachtung. Einige Worte, die die Vorzüge und Mängel dieser Bestimmungen in chronologischer Reihenfolge würdigen, werden nicht unangebracht sein.

MALLET reinigte 1856 sein Lithiumchlorid durch Auflösung in Alkohol und Äther, aber STAS¹ hat gezeigt, daß nach diesem Verfahren das Salz nicht von den Chloriden der anderen Alkalimetalle getrennt werden kann. Er schmolz und wog es in einem bedeckten Platintiegel, wobei ein alkalisches Produkt entstanden sein muß, trotz der Tatsache, daß Ammoniumchlorid zugesetzt war. Überdies verhindert die hygroskopische Natur des Chlorids eine genaue Wägung, wenn nicht grössere Fürsorge zum Ausschluss der gewöhnlichen Feuchtigkeit getroffen wird. Bei zwei Versuchen wurde das Silberchlorid gewogen und bei einem wurde die Lösung gegen ein bekanntes Gewicht von Silber nach dem Verfahren von PELOUZE titriert. Dies letztere Verfahren in seiner alten Form gibt zu niedrige Resultate. Die verschiedenen Fehler scheinen sich gegenseitig aufgehoben zu haben, denn der Mittelwert 6.94 ist fast genau richtig. Dies glückliche Resultat konnte jedoch kaum vorausgesehen werden.

DIEHL reinigte sein Lithium durch wiederholte Fällung mit Ammoniumcarbonat, wobei 30 Fällungen erforderlich waren, um es von Natrium zu befreien. Das Lithiumcarbonat löste er dann in Schwefelsäure und behandelte die Lösung mit Bariumhydroxyd; das so erhaltene Lithiumhydroxyd verwandelte er in Carbonat. Dies wurde bei 130° getrocknet und in einem Bunsenapparat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei das Kohlendioxyd aus dem Gewichtsverlust des Apparates ermittelt wurde. Vier Versuche, die zur Durchführung kamen, ergaben einen Mittelwert von 7.03, doch waren keine Vakuumkorrekturen angebracht und beim Wägen auch kein Gegengewicht benutzt worden. Die möglichen Unsicherheiten sind so groß, daß niemand heute das Resultat ohne Zweifel annehmen würde.

TROOST reinigte Lithiumcarbonat durch wiederholte Auflösung in kaltem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser und Fällung durch Kochen der Lösung. Bei zwei Versuchen wurde es, gemischt mit gepulvertem, ausgeglühtem Quarz bei 100° getrocknet, und das Kohlendioxyd durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen bestimmt. Bei einem Versuch wurde es in Sulfat verwandelt. Bei zwei Ver-

¹ Oeuvres Complètes I, 691.

suchen wurde Lithiumchlorid in Chlorwasserstoffgas entwässert, das später durch trockene Luft verdrängt wurde. Das Chlor bestimmte er als Silberchlorid und als Mittelwert, für das Atomgewicht erhielt er 6.96. Dies Ergebnis besitzt Vorzüge und Fehler von MALLET'S Untersuchung.

DITTMAR reinigte Lithiumcarbonat nach der Methode von TROOST, erhielt aber kein reines Präparat. Er schmolz es in einem Strom trockener Kohlensäure, wobei der Druck von 1—2 Atm. wechselte. Hierdurch vermied er die Bildung von Oxyd. Das Carbonat wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und das entwickelte Gas durch Kaliumhydroxyd absorbiert und dann gewogen. Die Untersuchung war geistreich aber sehr roh; das Mittel von 10 Werten, die um mehr als $\frac{1}{2}\%$ voneinander abwichen, war 6.89.

STAS' Untersuchung war sorgfältiger als eine der oben angeführten, obwohl das Endresultat in Wirklichkeit nicht so genau war. Er reinigte das Lithiumsalz nach den Methoden von DIEHL und TROOST. Nach der Entfernung der meisten anderen Metalle durch Auflösung des Chlorids in Alkohol und Äther wurde das Lithium siebenmal mit Ammoniumcarbonat gefällt, bevor es sich als frei von Natrium erwies. Das Lithium in den Mutterlaugen wurde als Carbonat gefällt, und dies reinigte man durch Umwandlung in lösliches Bicarbonat und Ausfällung der Lösung durch Kochen, eine sehr mühevollen Operation, die mehrere Tage erforderte. Zwei solche Behandlungen gaben ein natriumfreies Produkt. Beide Methoden waren außerordentlich verschwenderisch, da 1200 g von ziemlich reinem Carbonat nur 145 g des reinsten Salzes lieferten. Dies wurde in Chlorid verwandelt durch Erhitzen in einem Platinschiffchen auf 175° in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Das Chlorid wurde dann 20 Minuten lang im Schmelzen erhalten und schließlich im Stickstoffstrom abgekühlt, worauf es im Vakuum zur Wägung kam. Das feste Salz wurde endlich in eine Lösung, die die theoretische Menge Silber gelöst in Salpetersäure enthielt, hineingeworfen und die Titration genau, wie in der Untersuchung über Natriumchlorid, ausgeführt. Die Fehler, die diesem Verfahren anhaften, sind von RICHARDS und WELLS¹ auseinandergesetzt worden. Verunreinigung des Silbers und Okklusion von Silbernitrat in Silberchlorid führten zu einer Erniedrigung des Atomgewichtes; die Verunreinigung im Lithiumchlorid und der Fehler der Methode

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 459.

bei der Bestimmung des Endpunktes führten zu einer Erhöhung. STAS selbst berechnete als mittleres Atomgewicht des Lithiums aus drei Versuchen 7.022. Wenn man die modernen Werte für Silber und Chlor benutzt, so erhält man 7.003.

Er bestimmte auch das Verhältnis $\text{LiNO}_3 : \text{LiCl}$ durch Auflösen des Chlorids in Wasser in einem großen Kolben, Verdampfen des Inhaltes mit überschüssiger Salpetersäure und Schmelzen des Nitrats. Unter Anwendung moderner Werte für Stickstoff und Chlor ergibt sich das Atomgewicht von Lithium aus dem Mittel von drei Versuchen zu 6.961, ein Wert der viel richtiger ist als der andere.

STAS fand immer, daß sein Lithiumchlorid gegen Lackmus alkalisch war, selbst wenn er es in Chlorwasserstoff erhitzt hatte, bis sich die Hälfte des Salzes verflüchtigt hatte. Es ist schwierig, diese Tatsache zu erklären, aber sie gibt einen Anhalt zur Erklärung des ungewöhnlich hohen Wertes für das Atomgewicht, das er erhielt. Sein Lithiumchlorid verflüchtigte sich im Chlorwasserstoffstrom ohne Rückstand zu hinterlassen. Dies schließt aber nicht aus, daß andere Verunreinigungen an Alkalichloriden vorhanden waren. Bei einer späteren Untersuchung über Lithium¹ erhielt er mit den früher angewandten Mitteln kein Lithiumcarbonat, das bei sehr sorgfältiger spektroskopischer Prüfung nicht die Natriumlinie zeigte. Es war erforderlich, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des Carbonats in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme zu verflüchtigen, um einen von Natrium absolut freien Rückstand von Oxyd zu erhalten. Aus diesem Oxyd konnte er kein reines Lithiumchlorid bereiten, und er bemerkte, daß er es für unmöglich hielt, dies Salz absolut frei von Natrium zu gewinnen, wenn man nicht jede Spur von Staub ausschließen könnte. Offenbar erfordert die Reinigung von Lithiumsalzen noch weitere Aufmerksamkeit. Bis zur Gegenwart hat man immer die Untersuchung von STAS für die genaueste über dies Element gehalten. Da die Fehler in seinen Arbeiten über die Chloride von Kalium, Natrium und Lithium ähnlich sind und seine Werte für die ersten beiden zu hoch waren, so ist natürlich dasselbe auch für das Lithium zu erwarten. Der Fehler war durchaus merklich beim Kalium, ausgesprochener beim Natrium und wie gezeigt werden wird, am größten beim Lithium.

Bei der Betrachtung der so verschiedenartigen Ergebnisse schien es klar, daß der Grund für die Unverträglichkeit der für Lithium

¹ Oeuvres Complètes III, 324.

erhaltenen Werte nicht nur in den Analysenmethoden, sondern auch in den Verunreinigungen des Materiales zu suchen wäre. Dementsprechend bestand der erste Schritt dieser Untersuchung in einem sorgfältigen Studium der verschiedenen gangbaren Verfahren zur Reinigung von Lithiumsalzen. Das Nächste war offenbar die Anwendung der in diesem Laboratorium beim Natrium und Kalium so sorgfältig ausgearbeiteten Methoden auf das reinste Lithiummaterial. Einige Einzelheiten dieser Methode wurden verbessert und diese Verbesserungen werden an geeigneter Stelle beschrieben werden.

Wage und Gewichte.

Die ausgezeichnete und empfindliche Troemnerwage, die für viele ähnliche Untersuchungen gedient hat, wurde auch für diese Arbeit benutzt. Aufeinanderfolgende Wägungen desselben Gegenstandes unterschieden sich selten um mehr als 0.02 mg.

Die goldplattierten Messinggewichte von REITER und SARTORIUS wurden von Zeit zu Zeit nach der gewöhnlich in Harvard benutzten Methode geeicht.¹ Alle Wägungen erfolgten durch Substitution, wobei man ein dem zu wägenden Objekt ähnliches Gegengewicht benutzte, so daß die erforderlichen Gewichte niemals groß waren, und der Einfluß von Änderungen der atmosphärischen Verhältnisse vernachlässigt werden konnten.

Folgende Vakuumkorrekturen wurden angewandt; die Dichte der Gewichte war 8.3.

	Dichte:	Vak.-Korr f. 1 g:
Silber	10.49	- 0.000030
Silberchlorid . . .	5.56	+ 0.0000732
Lithiumchlorid ² . .	2.068	+ 0.000436
Lithiumperchlorat .	2.428	+ 0.000350

Die Darstellung der Materialien.

Alle festen, flüssigen und gasförmigen Materialien, die bei dieser Untersuchung zur Verwendung kamen, waren mit der größten Sorgfalt gereinigt. Die gefährlichsten Quellen von Verunreinigungen bei Arbeiten dieser Art sind Staub und die verschiedenen Gase, die bisweilen in der Luft des Laboratoriums enthalten sind, und die wirksamsten Reinigungsverfahren können nur dann ein reines Produkt liefern, wenn diese Tatsache aufs sorgfältigste beachtet wird.

¹ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 144.

² BAXTER, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 558.

Die Gegenwart von Staub, der immer Natrium enthält, war besonders bei der Bereitung von reinem Lithiumsalz merklich, wo Natrium das am schwierigsten zu entfernende Element ist. Es wurde gefunden, daß ein natriumfreies Lithiumsalz nach dem Umkrystallisieren immer Spuren dieser Verunreinigung aufgenommen hat. Die Luft des Raumes wurde deswegen so rein wie möglich gehalten, und alle Verdampfung und Handhabung von Lösungen und Salzen bei der letzten Arbeit wurde in einem großen Glasgehäuse ausgeführt. Gefäße mit reinem Material wurden immer bedeckt gehalten und standen unter Glocken, wenn sie nicht in Benutzung waren. In allen anderen Fällen wurde eine große saubere Glasplatte über dem Apparat aufgehängt, um ihn vor Staubpartikeln zu schützen, die von oben darauf fallen konnten. Alles Erhitzen fand auf elektrischem Wege statt, um die gefährlichen Wirkungen der Verbrennungsprodukte zu vermeiden.

Da die meisten Erhitzungsapparate im Verlauf der Arbeit in diesem Laboratorium konstruiert worden sind, so mag eine kurze Beschreibung hier am rechten Platze sein.

Das Widerstandsmaterial war „Nichrom“, eine Legierung von Nickel, Eisen und Chrom, die einer Temperatur von 1000° ziemlich gut widersteht. Sie kam gewöhnlich in Form eines Bandes von 1.5 bis 3 mm Breite zur Anwendung. Ein kleiner elektrischer Ofen oder eine Heizplatte zur Ausführung von Verdampfungen wurde hergestellt durch Aufwinden des Widerstandsbandes auf eine Quarzplatte, die dann mit einer anderen dünnen Platte desselben Materials bedeckt wurde, worauf man die ganze Vorrichtung in geeigneter Weise montierte und mit Asbest isolierte. Eine andere Form, die besonders für das Erhitzen von Flaschen und Schalen geeignet war, wurde hergestellt durch Aufwickeln von Schichten feuchter Asbestpappe und des Widerstandsbandes in konzentrischer Lage, bis die gewünschte Größe erreicht war; die Rolle wurde dann noch im feuchten Zustande gegen das zu erhitzende Gefäß gepreßt und so geformt, daß sie darauf paßte. Nach dem Trocknen erhielt die Asbestmasse mit dem eingebetteten Draht ihre Form und wurde dann auf Asbestpappe montiert. Ein Trockenofen wurde hergestellt durch Aufwickeln des Widerstandsbandes auf ein Becherglas von 3 l Inhalt und Umhüllen des letzteren mit schwerem Asbest. Durch Aufschneiden der Umhüllung an einer Stelle wurde ein Fenster hergestellt, durch das man das Innere beobachten konnte. Die Temperatur von 400° war leicht zu erreichen. Ein Porzellanrohr zum

Schmelzen von Silber wurde mit dem Widerstandsbande umwickelt und dann mit dickem Asbest isoliert. Wenn man wünschte, ein Glasrohr zu erhitzen und gleichzeitig das Innere zu beobachten, liefs man den Widerstandsdraht blank und hielt gleichzeitig die Windungen soweit voneinander entfernt, dafs die Durchsichtigkeit nicht merklich beeinflusst wurde. Der Wert der elektrischen Heizung sowohl in bezug auf Sauberkeit wie auch auf grofsen Anwendungsbereich trat bei dieser Untersuchung aufs deutlichste hervor.

Die Gefäfsse zur Reinigung von Materialien bestanden gewöhnlich aus Quarz oder Platin; wo Glas unvermeidlich war, kam die beste Jenaer Sorte zur Anwendung.

Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zweimal destilliert, einmal aus alkalischer Permanganatlösung und einmal ohne Zusatz unter Anwendung von reinen Zinnkühlern ohne Gummi oder Korkverbindungen.¹ In besonderen Fällen wurde das Wasser vollständig in Platin kondensiert und aufgefangen. Staub wurde sorgfältig ausgeschlossen durch Hindurchstecken des Kühlrohrendes durch ein Loch in der Kugel einer kleinen Flasche, die auf der Mündung des grofsen Jenaer Kolbens lag, in dem das Wasser gesammelt und aufbewahrt wurde. Wasser wurde immer eben vor der Benutzung destilliert.

Salpetersäure. Sorgfältig geprüfte reine Salpetersäure des Handels wurde mit einem Platinkühler frisch destilliert. Wenn eine vollkommen chlorfreie Säure erforderlich war, so beseitigte man den ersten Teil und destillierte die Säure so lange, bis sie bei der Prüfung in dem Nephelometer keine Spur dieses Elementes mehr zeigte.

Chlorwasserstoffsäure. Die reine Säure des Handels wurde mit etwas reinem Kaliumpermanganat gekocht und dann wiederholt unter Anwendung eines Quarzkühlers destilliert.

Ammoniumfluorid. BAKERS beste Fluorwasserstoffsäure, die bereits sehr rein war, wurde einmal aus einer Platinretorte destilliert und neutralisiert, indem man durch ein Platinrohr reines Ammoniak aus einer konzentrierten Lösung dieses Gases hineindestillierte.

Ammoniumcarbonat. Das reinste Salz des Handels wurde in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und in einer Platinretorte destilliert. Irgend welche Spuren von Verunreinigungen in dem Produkt

¹ RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* 30 (1894), 380; *Chem.-Ztg.* 1907, Nr. 73, S. 899.

müssen flüchtig gewesen sein und konnten keinen schädlichen Einfluß in diesem Falle ausüben.

Hydrazinhydrat. Diese Substanz wurde hergestellt durch Destillation eines Gemisches von Hydrazinsulfat und Kaliumhydroxyd in Lösung bis zur Trockne, wobei das Doppelte der theoretischen Menge von der letzten Substanz zur Anwendung kam. Die entstehende Lösung wurde wieder abdestilliert von dem geringen Alkalirückstand, der mitgerissen worden war. Der zuerst übergehende verdünnte Teil wurde zur Konzentration noch einmal destilliert, wobei die ersten Fraktionen, die fast nur Wasser enthielten, verworfen wurden. Die Substanz wurde aufgefangen und aufbewahrt nur in Platin. Ebenso das Ammoniak und Ammoniumfluorid.

Perchlorsäure. Diese wurde hergestellt nach einer Abänderung des Verfahrens von KREIDER.¹ Da Natriumperchlorat jetzt in großen Mengen zu haben ist, so ist die Herstellung der beständigen wasserhaltigen Säure eine verhältnismässig leichte Operation, die durchaus nicht die Gefahr und Schwierigkeiten bietet, die bei der Herstellung der instabilen wasserfreien Verbindung auftreten.

Eine gesättigte Lösung von Natriumperchlorat wurde eingetragen in ein $2\frac{1}{2}$ mal so großes Volumen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ($D = 1.20$). Nach sorgfältigem Umrühren liefs man das Natriumchlorid absitzen, hebte die klare Flüssigkeit ab, trocknete das Natriumchlorid in einem Trichter durch Saugen und wusch mit etwas Säure nach. Die Lösung, die Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure sowie wenig Natriumsalz enthielt, wurde eingedampft, bis dicke weisse Dämpfe von Perchlorsäure zu erscheinen begannen. Die Flüssigkeit war dann vollständig frei von Chlorwasserstoffsäure. Bei diesem Punkt entspricht die Konzentration der Perchlorsäure ungefähr der Formel des Dihydrates, sie enthält etwa 70%. Wenn man sie unter gewöhnlichem Druck destilliert, wo sie bei 203° übergeht, tritt beträchtliche Zersetzung ein, wobei man etwa 10% verliert. Die rohe Säure wurde deswegen gewöhnlich unter 150—200 mm Druck destilliert, wobei fast keine Zersetzung eintrat, während für die letzte Destillation ein Druck von 15—20 mm eingehalten wurde. Zuerst wurde die Säure in einem Platinkühler kondensiert, der im rechten Winkel gebogen und dessen oberes Ende etwas konisch war, so dafs er in den eingezogenen Hals eines 2 Literkolbens von Re-

¹ *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 343; *Am. J. Sci.* [3] **49**, 443. — KREIDER u. BRECKENBRIDGE, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 161; *Am. J. Sci.* [4] **2**, 263.

sistenzglas paßte. Die Einschnürung war sorgfältig geschliffen, bis das Platin hineinpaßte. Es fand sich, daß diese Verbindung sehr wirksam das Vakuum aushielt, wenn Kolben und Kühler fest aufeinandergepresst wurden. Das andere Ende des Kühlers ging durch einen Gummistopfen in der Öffnung einer Glocke, die die Platinschale zur Aufnahme des Destillates enthielt. Während das überschüssige Wasser abdestillierte, zeigte die Säure ziemlich heftiges Stofsen. Wenn aber die Konzentration der Säure der konstant siedenden Mischung entsprach, so destillierte diese schnell und leicht ohne ein Zeichen von Sieden. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Selbst wenn man unter einem Druck von 15 mm destilliert, hat die Säure einen schwachen Geruch, der an den der Chloroxyde erinnert. Es schien deswegen möglich, daß die heiße Flüssigkeit etwas den Platinkühler angriff, obwohl kein Beweis für einen solchen

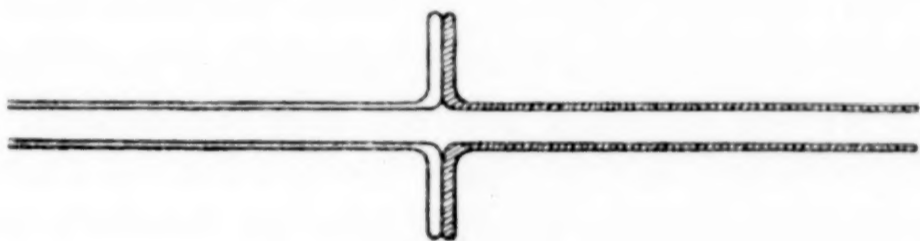


Fig. 1.

Einfluß gefunden werden konnte. Deswegen entschieden wir uns, die reinste Säure in einem Quarzkühler zu kondensieren und in Quarzgefäßen aufzubewahren. An dem Quarzkühler war der Destillationskolben von einem halben Liter angebracht, in dessen Hals ein Tropftrichter eingeschmolzen war, der am Boden des Kolbens in einer Capillare endigte. In dieser Weise konnte während der Destillation kontinuierlich Säure eingezogen werden. Die Verbindung zwischen dem Kolben und dem Kühler verursachte viele Mühe. Zuerst wurde ein sorgfältig hergestellter Schliff benutzt, dessen innerer Teil aus Quarz bestand. Aber es fand sich, daß eine derartige Verbindung, weil der Ausdehnungskoeffizient des Glases viel größer ist, als der von Quarz, ausnahmslos zerspringt, selbst wenn er nur einem Temperaturwechsel von 75° ausgesetzt ist. Ist der äußere Teil Glas, so zerspringt der Schliff beim Kühlen, ist der äußere Teil Quarz, so zerspringt er beim Erhitzen. Die einzig mögliche Verbindung zwischen diesen beiden Materialien, die Ausdehnung und Zusammenziehung gestattet, besteht aus zwei ebenen aufeinander geschliffenen Flächen, wie in Fig. 1 gezeichnet ist.

Eine derartige Verbindung ist leicht herzustellen, indem man am Ende eines jeden Rohres einen Kragen herstellt, diesen voll-

kommen eben schleift und schliesslich mit Öl und Rot poliert. Die beiden Flächen werden durch ein Gummiband oder eine Feder dicht zusammengehalten. Eine derartige Verbindung hielt ohne irgend ein Dichtungsmittel sehr wirksam das Vakuum aus und wurde von Temperaturänderungen gar nicht beeinflusst. Die Verbindung wurde so angeordnet, daß alle kondensierte Flüssigkeit, die das Glas berührt hatte, in das Destillationsgefäß zurücklief.

Nach wenigstens drei vorläufigen Destillationen wurde die Säure schliesslich durch einen Quarzkühler direkt in einen Quarzkolben destilliert, so daß jede Möglichkeit, hierbei Verunreinigungen einzuführen, ausgeschlossen war.

Die Frage nach der Reinheit der so erhaltenen Säure wurde sorgfältig untersucht. Alle möglichen Verunreinigungen müssen bereits im Natriumperchlorat und der Chlorwasserstoffsäure gewesen sein, und die einzigen Säuren, die nach Konzentration der rohen Säure zurückbleiben können, sind Schwefelsäure und Phosphorsäure; die anderen werden entweder zerstört oder verflüchtigt.

Um festzustellen, mit welchem Erfolge Schwefelsäure von Perchlorsäure getrennt werden kann, wurde ein Gemisch der letzteren mit 2% Schwefelsäure fraktioniert destilliert. Nach drei Destillationen, bei denen nur 10% beseitigt wurden, erwiesen sich 90% des letzten Destillates als vollkommen frei von Schwefelsäure, und weitere 9% enthielten so wenig, daß der Verdampfungsrückstand von allem bis auf 1 ccm nur eine kaum sichtbare Opaleszenz bei Zusatz von Bariumchlorid zeigte. Phosphorsäure ist noch leichter zu entfernen. Der Rückstand nach der Destillation der reinen Säure aus 8000 g Natriumperchlorat, der hauptsächlich aus Natriumsalzen bestand, enthielt etwas Sulfat und eine Spur Phosphat. Aber die letzten 20 ccm der abdestillierten Säure zeigten keine Spur von Phosphorsäure.

Da die Säure niemals weniger als viermal destilliert war, wobei man immer einen kleinen Rückstand beseitigte, so war ihre Reinheit offenbar gar nicht in Zweifel zu ziehen. Wenn ein weiterer Beweis erforderlich wäre, so wurde er durch die Tatsache erbracht, daß der Rückstand von 5 ccm der nach dem Abdestillieren von 8500 g einer vorher zweimal destillierten Säure zurückblieb, und der praktisch alle Schwefelsäure, die in der ganzen Menge vorhanden war, enthalten mußte, davon nur eine ganz geringe Spur, nicht über 0.0001 g enthielt.

Silber. Die Herstellung von reinem Silber ist ausführlich von

RICHARD und WELLS¹ beschrieben worden und die Einzelheiten brauchen hier nicht wiederholt zu werden. Vier Proben wurden hergestellt.

Probe A. Reines Silbernitrat wurde fünfmal aus verdünnter Salpetersäure in Gefäßen aus Jenaer Glas umkrystallisiert. Die Krystalle trocknete man in der Zentrifuge in Platintrichtern. Das Silber wurde dann gefällt durch Ammoniumformiat aus frisch destilliertem Ammoniak und Ameisensäure, und nach sorgfältigem Waschen schmolz man es auf reinem Kalk in einem Strom von trockenem Wasserstoff, der durch Einwirkung von „Hydron“² auf Wasser hergestellt war. Das Schiffchen war mit Abteilungen versehen, so daß sich Stücke von geeigneter Größe bildeten. Diese wurden mit verdünnter Salpetersäure geätzt, gewaschen und im Vakuum bei 400° getrocknet.

Probe B wurde in ähnlicher Weise bereitet, doch war sie zweimal in Glas und viermal in Platin umkrystallisiert worden und die Reduktion mit Formiat erfolgte in einer Platinschale.

Probe C erhielt man durch Fällen der Mutterlaugen von A zweimal nacheinander mit Formiat und darauf folgendes Schmelzen auf reinem Kalk mit der Gebläselampe.

Probe D war hergestellt aus reinem Silbernitrat, das einmal umkrystallisiert, mit Formiat gefällt und auf Kalk in Wasserstoff geschmolzen war. Diese Probe sowie C wurde nur für das Silbernitrat verwendet, das bei der Fällung des zu wägenden Silberchlorids dienen sollte.

Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, ob die Platinschale, die zur Auflösung des Silbernitrats diente, durch die heiße Salpetersäure angegriffen wurde. Die Schale wurde vor und nach der Operation gewogen, es zeigte sich aber kein Verlust im Gewicht, wenn der Inhalt der Schale mit einem abgerundeten Glasstab gerührt wurde, bei Anwendung eines Platinspatels jedoch und bei sehr heftigem Rühren fand man einen Verlust von 0.24 mg, der ohne Zweifel durch Abreiben an den ziemlich scharfen Ecken entstanden war. Die Fällung des Silbers durch Formiat verursachte keine Gewichtsänderung der Schale.

Lithiumchlorid. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen in Lithiumsalzen, die auch gleichzeitig am schwierigsten entfernt werden,

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 472.

² Handelsname für eine Natrium-Bleilegierung.

sind die ihm am nächsten verwandten Elemente, die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden. Bei dem Material, das als Ausgangsquelle für das Lithiumchlorid bei dieser Untersuchung diente, waren die einzigen Verunreinigungen, die in merklichen Mengen vorhanden waren, Eisen, Calcium, Kalium, Natrium und wahrscheinlich Magnesium. Allerdings wurde von dem letzteren niemals etwas gefunden, aber dies ist wahrscheinlich mehr darauf zurückzuführen, daß es sehr schwierig ist, kleine Mengen davon in Gegenwart von viel Lithium zu entdecken, als auf seine vollständige Abwesenheit. In KAHLBAUMS Lithiumchlorid, das einen Teil des ursprünglichen Materials bildete, konnte kein Calcium, Kalium oder Magnesium gefunden werden. Da das Eisen sehr leicht zu entfernen war, bestanden die Verunreinigungen, deren Abtrennung eine sorgfältige Untersuchung erforderte, aus Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium. Die relativen Einflüsse dieser Elemente auf das Atomgewicht des Lithiums ändern sich in der angegebenen Reihenfolge, so daß der des Kaliums am größten ist.

Zunächst wurde die Aufmerksamkeit auf die Methoden zur Entfernung von Kalium und Natrium gerichtet, die zusammengehen. Die von früheren Forschern benutzten Verfahren sind entweder dem Zwecke nicht angemessen oder außerordentlich verschwenderisch. Zur ersten Klasse gehören diejenigen, bei denen man Chlorid oder Nitrat in einem Gemisch von Alkohol und Äther auflöst. Dies ist wirksam bei der Entfernung des größeren Teiles von Natrium aus einem rohen Chlorid, besonders wenn die Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt wurde, bis ein Teil des Lithiumchlorids gefällt ist; aber abgesehen hiervon hat das Verfahren keinen Wert. Fällung durch Ammoniumcarbonat ist wirksam, aber die Ausbeute ist sehr gering, da nur die Hälfte des Lithiums bei einer Operation gefällt werden kann wegen der lösenden Wirkung der Ammoniumsalze. Die Umwandlung des normalen Carbonats in Bicarbonat erfordert ein zu großes Volumen der Lösung und ist viel zu zeitraubend, wenn große Mengen zu reinigen sind.

Das gewöhnlichste Reinigungsverfahren, das Umkrystallisieren löslicher Salze, scheint man nicht beachtet zu haben, und es wurden deswegen verschiedene Salze im Hinblick auf ihre Eignung für diesen Zweck geprüft. Beim Lithiumchlorid nahm die Menge des Natriums bei wiederholtem Umkrystallisieren stetig ab, bis nur eine Spur zurückblieb, aber diese Spur war nur sehr schwer zu entfernen. Überdies ist die Löslichkeit des Salzes so groß, daß das Verfahren

sehr verschwenderisch arbeitet. Das Oxalat war für den angegebenen Zweck fast nutzlos. Umkrystallisieren des Formiats war ziemlich wirksam, noch wirksamer jedoch seine elektrolytische Oxydation zu Carbonat. Perchlorat und Nitrat gaben gute Ausbeute und die Entfernung des Natriums gelang schnell, besonders beim Nitrat. Es muß jedoch dafür Sorge getragen werden, dies letzte Salz unterhalb 29.6° , dem Umwandlungspunkt zwischen den Hydraten $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ umzukrystallisieren. Oberhalb 61° krystallisiert wasserfreies Salz, und unter diesen Bedingungen ist die Trennung von Natrium gering. Das Perchlorat krystallisiert als $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Diese beiden Salze wurden deswegen, da sie die günstigsten Resultate ergaben, ausgewählt; aber selbst bei ihnen war es fast unmöglich, die letzten Spuren von Natrium zu entfernen. Es wurde offenbar, daß irgend eine Fällungsmethode notwendig war. Bei der Durchmusterung der unlöslichen Salze des Lithiums zeigte sich, daß die Löslichkeit des Fluorids nur 2.7 g im Liter beträgt, d. h. $\frac{1}{5}$ von der des Carbonats, und daß diese Löslichkeit nicht merklich beeinflusst wird von der Gegenwart von Ammoniumsalzen; Natriumfluorid ist 16mal löslicher und Kaliumfluorid 340mal löslicher. Offenbar muß demnach die Fällung des Lithiumfluorids durch Ammoniumfluorid ein außerordentlich wirksames Mittel zur Entfernung von Natrium sein, ohne merklichen Verlust an Lithium zu bedingen, und dies erwies sich denn auch als zutreffend. Man ließ Lösungen von Ammoniumfluorid und einem Lithiumsalz langsam in siedendes Wasser in einer Platinschale fließen, wobei man fortwährend rührte und dabei Sorge trug, daß von keinem der Salze ein größerer Überschuss vorhanden war. Das sich unter diesen Bedingungen bildende Lithiumfluorid war grob krystallinisch und die Fällung war praktisch vollständig. Der Niederschlag wurde in Platintrichter übertragen und unter Anwendung der Zentrifuge mehrfach mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Derartige Waschungen haben sich als sehr wirksam erwiesen.¹ Wenn das ursprüngliche Material verhältnismäßig geringe Mengen Natrium enthielt, so erwies sich der Niederschlag bei sorgfältiger spektroskopischer Prüfung als vollkommen frei davon, und eine Wiederholung dieser Fällung reichte hin, um selbst bei sehr rohem Material diesen Zweck zu erreichen. Das reine Fluorid wurde dann durch Erhitzen in einer Platinretorte

¹ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

mit der entsprechenden Säure entweder in Nitrat oder in Perchlorat verwandelt. — Das Destillat war bei Anwendung von Perchlorsäure reine Fluorwasserstoffsäure, die wieder benutzt wurde. Mit Salpetersäure mußte man das drei-vierfache der theoretischen Menge anwenden, wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte der Säuren. Auf diese Weise war es möglich, Lithiumnitrat oder -perchlorat schnell und ohne merklichen Verlust durchaus frei von Natrium zu erhalten. Einige Schwierigkeiten machte es bei den spektroskopischen Prüfungen, eine von Natrium freie Flamme zu erhalten; wenn die Luft des Raumes nicht staubig war, liefs sich dies erreichen durch Anwendung einer kleinen Gebläseflamme, die man mit reiner gewaschener Luft speiste.

Das beschriebene Verfahren entfernt aber Calcium und Magnesium nicht, da die Fluoride dieser beiden Metalle weniger löslich sind als die des Lithiums. Vorherige Behandlung der Lösung mit Lithiumfluorid ist nicht sehr wirksam, aber die Zugabe von Ammoniumoxalat entfernt fast alles Calcium. Zusatz von Lithiumcarbonat ist noch besser, da nur Spuren von Calcium und Magnesium zurückbleiben. Diese können vollständig entfernt werden durch Umkrystallisieren des Nitrats oder Perchlorats. Aus einer Probe von Lithiumnitrat, zu der man je 10% Lithiumsulfat und Calcium- und Magnesiumnitrat hinzugefügt hatte, erhielt man nach 4 Krystallisationen ein Salz, das keine der zugesetzten Verunreinigungen mehr erkennen liefs. Das Umkrystallisieren als Perchlorat war fast ebenso wirksam.

Die schliesslich benutzte Reinigungsmethode war im wesentlichen folgende: Das Fluorid, frei von Natrium, aber möglicherweise Spuren von Calcium, Magnesium und Sulfat enthaltend, wurde in der beschriebenen Weise in Nitrat oder Perchlorat verwandelt. Diese fluorfreien Salze wurden mehrfach umkrystallisiert, wobei die Trocknung in der Zentrifuge erfolgte. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens läfst sich daraus erkennen, dafs durch 3 Krystallisationen aus 400 g Lithiumperchlorat 70 g freie Säure so wirksam entfernt werden konnten; dafs weniger als 1 mg freie Säure zurückblieb. Da selbst in den Mutterlaugen von der ersten Krystallisation nach dem gewöhnlichen Prüfungsverfahren weder Calcium noch Magnesium noch Sulfat nachgewiesen werden konnten, so kann kein Zweifel bestehen, dafs das umkrystallisierte Nitrat oder Perchlorat ausserordentlich rein war. Alle Kieselsäure muß bei der Auflösung des Fluorids in Säuren entfernt worden sein. In dieser Folge von

Operationen blieb nur noch der letzte Schritt zu machen, nämlich die Umwandlung der Salze in Chlorid.

Beim Nitrat war die Umwandlung in Chlorid nicht schwierig. Die Lösung wurde in eine heiße konzentrierte Lösung von Ammoniumcarbonat, die aus einer Platinretorte destilliert war, hineingegossen und das entstehende Lithiumcarbonat mehrfach mit heißem Wasser unter Trocknung in der Zentrifuge gewaschen. Es ist wesentlich, daß heiße konzentrierte Lösungen benutzt werden, sonst wird die Ausbeute an Carbonat, die auch im besten Falle nur 50% beträgt, noch viel schlechter. Der Niederschlag ist grob krystallinisch und läßt sich leicht auswaschen. Dies Verfahren dient demnach noch zur weiteren Reinigung. Das Carbonat wurde bei 300° getrocknet, in etwas weniger als der theoretischen Menge von reiner zweimal destillierter, und in Quarz kondensierter und gesammelter Salzsäure gelöst, und darauf von überschüssigem Carbonat abfiltriert. Die Lösung enthielt etwas Nitrat, und um dies in Chlorid zu verwandeln, ohne befürchten zu müssen, daß das Platin angegriffen würde, setzte man zur Lösung etwas reines, im Platin destilliertes Hydrazinhydrat und dann einen Überschufs von Salzsäure. Nachdem die Lösung einige Minuten gekocht hatte, war alles Nitrat reduziert und es verblieb eine Lösung von reinem Lithiumchlorid mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid, die beide bei den folgenden Operationen verflüchtigt wurden. Das Chlorid wurde ein oder zweimal umkrystallisiert und getrocknet; es war dann fertig für die Analyse. Während der Reinigung wurde es nur mit Materialien behandelt, die in Quarz oder Platin hergestellt waren.

Die Umwandlung von Lithiumperchlorat in Chlorid war nicht so einfach. Zuerst wurde die Lösung mit Ammoniumchlorid vermischt und die Krystalle von Ammoniumperchlorat durch Filtration entfernt. Die Lösung des Lithiumchlorids wurde eingedampft und geglüht; aber leider entwickelte die geringe zurückgebliebene Menge Perchlorat beträchtliche Chlormengen, die das Platin heftig angriffen. Bei Anwendung von Quarz wurde auch dies angegriffen und das Salz wurde alkalisch. Sorgfältiges Glühen in Platin war die schließlich benutzte Methode, da die Gegenwart des Metalls entschieden das geringere Übel war; es war aber notwendig, die Temperatur sehr sorgfältig zu regulieren, da sonst die Reaktion zu heftig wurde. Die Haupteinwirkung auf das Platin findet nur gegen Ende der Reaktion statt, wenn eine höhere Temperatur erforderlich ist. Es erwies sich als vorteilhaft, die Operation bei dem Punkte zu be-

endigen, wenn die Masse pastenartig wurde, dann das Produkt in Wasser zu lösen und zur Trockne zu verdampfen, so daß das Perchlorat mit überschüssigem Chlorid gleichförmig verdünnt wurde. Bisweilen wurde auch Chlorid von einer früheren Operation zugesetzt. Wenn das letzte Erhitzen in Luft ausgeführt wurde, so war das Platin immer etwas angegriffen, fand es jedoch in einer Wasserstoffatmosphäre statt, so konnte das schwach alkalische Chlorid ohne merkliche Einwirkung auf das Gefäß geschmolzen werden. Das so hergestellte Chlorid wurde von Platin befreit, zwei- bis dreimal krystallisiert und war dann für die Analyse fertig. Diese Darstellungsmethode muß ein Produkt ergeben haben, das absolut frei war von Spuren anderer Halogene. Bei all diesen präparativen Arbeiten bot die Fernhaltung von Staub die größte Schwierigkeit. Es erwies sich als wünschenswert, alle Operationen nach Möglichkeit abzukürzen, soweit dies möglich war, so daß das Material möglichst wenig sich im Freien befand. Die wichtigste Verunreinigung, die der Staub verursacht, ist Natrium. Es schien deswegen das beste zu sein, die Entfernung der letzten Spuren von Natrium lieber an das Ende der Reinigung als an den Anfang zu legen.

Nach diesem Verfahren wurden verschiedene Proben von Lithiumchlorid hergestellt, wobei durchweg Gefäße von Platin zur Anwendung kamen. Das Material für die Bereitung von Probe A bestand aus Chlorid aus käuflichem Carbonat, das von der Hauptmenge des Natriums durch Behandlung mit Alkohol und Äther befreit war. Es wurde sechsmal umkrystallisiert, als Fluorid gefällt und mit einer anderen aus Mutterlaugen gefällten Fluoridprobe vermischt, zweimal als Perchlorat umkrystallisiert und schließlich nochmals als Fluorid gefällt. Sodann wurde das Material ganz in Perchlorat verwandelt, zweimal umkrystallisiert, mit Ammoniumchlorid zur Entfernung der Hauptmenge von Perchlorat behandelt und in Platin geglüht. Das gelöste Platin entfernte man durch eine Lösung von Hydrazin, und sodann krystallisierte man das Chlorid noch einmal aus salzsaurer Lösung. Infolge eines Unfalles, bei dem das meiste verloren ging, reichte diese Probe nur für eine Analyse aus. Sie enthielt eine kaum sichtbare Spur Natrium.

Probe B wurde hergestellt aus käuflichem Lithiumchlorid und gleichfalls durch Lösen in Alkohol und Äther gereinigt. Die Hauptmenge wurde zweimal als Fluorid gefällt. Zu diesem Niederschlag setzte man etwas Fluorid, das aus der letzten Mutterlauge von A hergestellt war, verwandelte das Ganze in Perchlorat und

krystallisierte dies dreimal um. Es wurde dann mit Ammoniumchlorid behandelt und schliesslich in Platin geschmolzen. Das gelöste Platin entfernte man wie gewöhnlich durch Fällung mit Hydrazin, worauf die Lösung trocken gedampft wurde. Auch diese Probe enthielt eine Spur Natrium.

Probe D. Zur Mutterlauge von den drei letzten Krystallisationen der Probe B fügte man einige ziemlich reine Rückstände von Lithiumchlorid und fällte das Ganze als Fluorid. Bei diesem Punkt war das Präparat frei von Natrium. Nach Umwandlung im Perchlorat wurde es sechsmal krystallisiert, im Platin zu Chlorid verglüht, in Wasserstoff geschmolzen und zweimal als Chlorid krystallisiert. Dies war D_3 . Die Mutterlauge von diesen beiden Krystallisationen bildete D_4 . Die Mutterlaugen von den letzten drei Krystallisationen des Perchlorats wurden einmal umkrystallisiert; das Perchlorat wurde zu Chlorid verglüht und einmal krystallisiert. Dieses war D_2 . Die Mutterlauge bildete D_1 . Alle diese Präparate enthielten eine Spur Natrium, trotzdem das Material vorher von diesem Element frei gemacht worden war und keine Glasgefäße zur Anwendung kamen.

Das Natrium kam ohne Zweifel aus Spuren von Staub.

Probe C. Rückstände von Lithiumnitrat und -bromid von einer anderen Untersuchung über Lithium wurden mit Ammoniumoxalat zur Entfernung von Calcium behandelt und zweimal als Fluorid gefällt. Der Rest von Probe B wurde ebenfalls als Fluorid gefällt und hinzugenommen. All dies Material war frei von Natrium. Es wurde in Nitrat verwandelt durch Verdampfung in einer Platinretorte mit reinster Salpetersäure und frisch destilliertem Wasser. Nach Austreibung aller Säure löste man es in Wasser und filtrierte von einem kleinen fluoridhaltigen Rückstand und Platin ab. Die Flüssigkeit enthielt kein Platin und war vollkommen frei von Natrium. Das Nitrat wurde dreimal krystallisiert, in frisch destilliertes Ammoniumcarbonat gegossen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Er wurde fast vollständig in der reinsten Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit etwas Säure und wenig Hydrazinhydrat versetzt. Kochen zerstörte bald das vorhandene Nitrat, worauf man das reine Chlorid noch einmal krystallisierte. Zum Schluss war diese Probe vollkommen frei von Natrium, weswegen sie würdig war, als Basis von einigen unserer besten Versuche zu dienen.

Probe E wurde im wesentlichen in derselben Weise hergestellt

wie C. 2 kg von KAHLBAUMS bestem Lithiumchlorid, das fast wasserfrei war, diente als Rohmaterial. Bei sorgfältiger Prüfung zeigte es kein Kalium, Calcium oder Magnesium und nur geringe Spuren von Eisen, enthielt aber, wie gewöhnlich, beträchtliche Mengen Natrium. Das Salz wurde in etwa 8 l reinem Wasser gelöst und mit reinem Lithiumcarbonat gerührt, worauf man es über Nacht in großen Jenaer Kolben stehen liefs. Der Niederschlag enthielt Eisen aber kein Calcium. Nach der Filtration verdampfte man die vollkommen klare farblose Lösung in einer Platinschale und krystallisierte sie unter Trocknung des Salzes in der Zentrifuge, während man die Mutterlauge weiter verdampfte und die zweiten ebenso getrockneten Krystalle den anderen hinzufügte. Das ganze wurde umkrystallisiert und nochmals in derselben Weise behandelt. Um die geringen Natriummengen, die noch zurückgeblieben waren, zu entfernen, fällte man das Lithium als Fluorid. Das grobkörnige, leicht auswaschbare Präzipitat sammelte man auf einem Büchnertrichter und wusch es zwei- oder dreimal aus, wobei es jedesmal mit dem Wasser aufgerührt wurde. Das gewaschene Material wurde in der Platinzentrifuge geschleudert und dann sechsmal gewaschen, wobei jedesmal 4 Milliliter Wasser verwendet wurden. Nach jedem Waschen erfolgte vollständige Trocknung durch Zentrifugieren. Das letzte Waschwasser enthielt nur eine schwache Spur von Chlorid und das Salz erwies sich bei der Prüfung im Spektroskop als fast völlig frei von Natrium. Auf diese Weise erhielt man 620 g trockenes, sehr reines Lithiumfluorid, das als Basis für weitere Behandlung diente. Diese entfernte sehr wirksam die noch vorhandenen Spuren von Verunreinigungen, wie folgende Beschreibung zeigt.

Das grobkörnige Pulver wurde zersetzt durch Erhitzen mit einem großen Überschufs Salpetersäure in mehreren Anteilen. Im ganzen war ungefähr das sechsfache der theoretischen Menge von 70%iger Säure erforderlich, die mit ungefähr der gleichen Menge von Wasser verdünnt wurde, da sich gezeigt hatte, dafs die verdünnte Säure wirksamer war als die konzentrierte. Nach dem Austreiben der Salpetersäure war das Nitrat schwach alkalisch und keine Spur Platin konnte im Filtrat mit der Kaliumjodidreaktion gefunden werden, obwohl der verbleibende Niederschlag von Lithiumfluorid Platin enthielt. Um sicher zu sein, dafs kein Platin vorhanden war, wurde das Filtrat mit etwas Hydrazinhydrat behandelt, wobei sich jedoch keine Änderung zeigte. Das ganze Nitrat wurde schliesslich mit überschüssiger Salpetersäure verdampft, bis es neutral

war, worauf man es dreimal umkrystallisierte unter Trocknung in Platin in der Zentrifuge. Die Spur Natrium, die sich noch im Fluorid gefunden hatte, war jetzt vollständig entfernt. Die Mutterlaugen der beiden letzten Krystallisationen wurden verdampft und zweimal wieder umkrystallisiert. Sie gaben ein Material, das frei von Natrium war, wie die anderen Krystalle, denen sie beigefügt wurden.

Das Lithium wurde nun als Carbonat gefällt, wodurch die Entfernung aller Spuren von Fluorid, die ihren Weg durch die verschiedenen Krystallisationen des Nitrats gefunden haben konnten, gesichert wurde.

Das Ammoniumcarbonat für diesen Zweck hatten wir hergestellt durch Destillation dieser Substanz mit Wasser aus einem Platinapparat in eine Platinschale. Die Lösung wurde erhitzt, bis sich deutliche Zersetzung zeigte, worauf man das Lithiumnitrat hineingofs, und das ganze eine Zeitlang bei hoher Temperatur digerierte. Das Lithiumcarbonat wurde in Platintrichter gesammelt, dreimal mit heißem Wasser gewaschen, in der Zentrifuge abgeschleudert und in einem elektrischen Ofen über 400° getrocknet. Nur ungefähr 250 g Carbonat wurde so erhalten, was weniger als 30% des ursprünglichen Fluorids bedeutet.

Das Lithiumcarbonat löste man dann in Chlorwasserstoffsäure, die zweimal in Quarz destilliert worden war, wobei man den ersten und letzten Teil immer verwarf. Die Lösung war alkalisch, weil nicht hinreichend Säure zur völligen Neutralisation des Carbonats zugefügt war. Die filtrierte Lösung behandelte man mit einer geringen Menge Hydrazinhydrat und einem beträchtlichen Überschuss von Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Verdampfen war die Lösung, die ursprünglich mit Diphenylamin eine starke Salpetersäurereaktion gegeben hatte, ganz frei von dieser Verunreinigung. Das reinste Wasser wurde nun hinzugesetzt und zwar soviel, daß eine heiss-gesättigte Lösung entstand, worauf man die Substanz durch Kühlen des Platingefäßes in Eis krystallisieren liefs. Die Krystalle trocknete man mit der Zentrifuge in Platin und eine weitere Menge erhielt man aus der Mutterlauge. Das vereinigte Material wurde wieder gelöst und in derselben Weise umkrystallisiert. In der am wenigsten reinen Mutterlauge fand man eine außerordentlich schwache Spur von Natrium, aber die Krystalle waren nach dem Trocknen in der Zentrifuge frei von diesem Element, soweit die sorgfältigste spektroskopische Prüfung dies zeigen konnte.

Aus diesen Krystallen wurde das meiste Wasser auf der elektrischen Heizplatte ausgetrieben und die umgerührte Masse erhitzte man in einem elektrischen Ofen auf so hohe Temperatur, bis fast das ganze vorhandene Ammoniumchlorid verflüchtigt war. Die Masse wog nach dem Trocknen ungefähr 170 g, was etwa 17% des ursprünglich als Fluorid vorhandenen Lithiums entspricht. Ein Teil von dieser Substanz wurde in einem sauberen warmen Achatmörser zerkleinert und für die Analysen 21, 22, 30 und 31 benutzt.

Trotz der Tatsache, daß bei diesen Reinigungen verschiedene Verfahren zur Verwendung gekommen waren, und trotzdem einige der Präparate geringe Spuren von Kochsalz enthielten, waren die 5 Präparate im wesentlichen identisch, wenn auch nicht vom Standpunkt des kritischsten Forschers. Die größte Abweichung beeinflusste nur die dritte Dezimale im Atomgewicht. Die zweite Zahl war niemals zweifelhaft. Die zwei reinsten Proben, die ganz frei von Natrium waren, nämlich C und E gaben genau dasselbe Resultat innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches. Diese Tatsache wird sich zeigen wenn die Zahlen im einzelnen vorgelegt werden (S. 262 u. 263).

Trocknung und Wägung von Lithiumchlorid.

Die endgültige Vorbereitung des Salzes zur Analyse bestand im Austreiben der letzten Spuren Wasser durch Schmelzen in einem Platinschiffchen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas und Stickstoff; diese Operation wurde ausgeführt in dem Apparat der für diesen Zweck gewöhnlich in Harvard benutzt wird.¹ Um die Absorption von Säure durch das Chlorid zu vermeiden, wurde Chlorwasserstoff durch einen Strom von reinem Stickstoff ausgetrieben, bevor das Salz fest wurde, und nach dem Abkühlen ersetzte man den Stickstoff durch trockene Luft. Das Schiffchen wurde dann, ohne mit einer Spur Feuchtigkeit in Berührung zu kommen, in das Wägegläschen übergeführt und gewogen.

Bei den vorläufigen Versuchen wurde die alte Form des „Füllapparates“ verwendet. Bei der Endreihe jedoch kam die neue in Fig. 2 dargestellte Form zur Anwendung.

Bei dieser ist jede Möglichkeit, daß Feuchtigkeit zu dem Salz gelangen kann, ausgeschlossen. Das Calciumchloridrohr *a* wird nicht entfernt und der Glasstab, der dazu dient, das Schiffchen ins Wägeglas zu stoßen, steckt in einem kurzen Stück Gummischlauch bei *b*.

¹ RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* 32 (1896), 59.

Wenn der Apparat aus Glas hergestellt war, fand sich, daß andere Alkalimetalle in das Lithium hineinkamen, infolge der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das rotglühende Rohr. Deswegen wurde bei den Endversuchen dieser Teil des Apparates, *a* bis *c*, ganz aus durchsichtigem Quarz hergestellt und sorgfältig in den anderen Teil eingeschliffen. Das Rohr wurde elektrisch erhitzt, indem man durch ein darauf gewickeltes Nichromband einen geeigneten Strom hindurchschickte, wobei man nicht nur eine gleichmäÙig verteilte

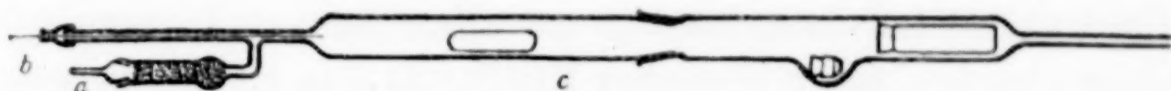


Fig. 2.

Temperatur erhielt, sondern auch den Verlauf der Schmelzung deutlich beobachten konnte. Der Apparat war so hergestellt, daß durch Drehung eines Hahnes Chlorwasserstoff, Stickstoff, Luft oder ein geeignetes Gemisch dieser Gase durchgeleitet werden konnte. Diese Hähne waren so sorgfältig mit Rot poliert, daß eine Spur Schmiermittel, bestehend aus Paraffin und reinem Gummi, sie vollständig gasdicht machte.

Der Stickstoff wurde hergestellt durch Überleiten von Luft im Gemisch mit Ammoniak über rotglühendes Kupfer. Kohlendioxyd entfernte man durch Kaliumhydroxydlösung und das überschüssige Ammoniakgas durch Leiten des Gases durch eine Reihe von Türmen, die Schwefelsäure auf Glasperlen enthielten; in den beiden ersten Türmen war verdünnte, in den drei letzten konzentrierte Säure. Die letzten Spuren Wasser wurden entfernt durch umsublimiertes Phosphorpentoxyd. Der auf diese Weise hergestellte Stickstoff enthält eine Spur Wasserstoff, was in diesem Fall ein deutlicher Vorteil war, da er der Einwirkung einer etwa vorhandenen Spur Sauerstoff auf das Platin entgegenwirken mußte.

Das Chlorwasserstoffgas wurde hergestellt durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in eine Lösung reiner konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Sie wurde getrocknet durch drei Türme, in denen Perlen mit frisch ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure waren, denn es hatte sich gezeigt, daß Phosphorpentoxyd für diesen Zweck nicht geeignet ist. Nachdem man eine große Menge des auf diese Weise hergestellten Gases in Wasser geleitet hatte, konnte man in der so erhaltenen Lösung keine Schwefelsäure nachweisen.¹

¹ Siehe auch BAXTER und HINES, l. c. S. 780.

Die von einer Wasserpumpe gelieferte Luft wurde gereinigt durch Türme mit Kaliumhydroxyd, Silbernitrat und konzentrierter Schwefelsäure; sie wurde schliesslich getrocknet durch Phosphorpentoxyd. Der ganze Apparat bestand aus Glas; die verschiedenen Teile waren zusammengeschmolzen, wenn diese möglich war, oder sonst durch sorgfältig geschliffene Verbindungen vereinigt.

Das Verfahren war im einzelnen das folgende: Trockenes Lithiumchlorid in dem Platinschiffchen wurde in das Quarzrohr gebracht, durch das man 1—2 Stunden ein Gemisch von Stickstoff und Chlorwasserstoffsäure leitete, um allen Sauerstoff auszutreiben. Die Gase standen unter geringem Druck, da das Ende des Auslassrohres gerade unter die Oberfläche von Quecksilber tauchte, das zur Absorption der Säure mit Wasser bedeckt war. Die Temperatur wurde sehr langsam erhöht, um aus dem Salz so viel Wasser wie möglich vor dem Schmelzen auszutreiben. Man hielt das Chlorid bei Rotglut 15—30 Minuten im Schmelzen, da eine längere Dauer offenbar keine weitere Änderung bedingte. In dieser Zeit bestand das umgebende Gas im wesentlichen aus trockenem Chlorwasserstoff. Am Boden des Schiffchens bildeten sich immer Blasen, die nur durch vorsichtiges Schütteln des Rohres entfernt wurden. Die Chlorwasserstoffsäure wurde dann durch reinen Stickstoff ersetzt, um alle etwa von dem geschmolzenen Salz absorbierte Säure zu entfernen, und wenn das austretende Gas neutral war, liess man das Chlorid abkühlen. Es war ganz durchsichtig und farblos. Nachdem man gefunden hatte, dass geschmolzenes Natriumchlorid im wesentlichen frei ist von gelöstem Stickstoff,¹ scheint es gerechtfertigt, anzunehmen, dass auch das analoge Lithiumsalz davon keine wägbare Menge enthält. Nach dem Austreiben des Stickstoffs durch trockene Luft brachte man das Schiffchen in ein Wägegglas und stellte dies in den Exsiccator. Es verursachte keine grossen Schwierigkeiten, Wägungen zu erhalten, die bis auf 0.02 mg übereinstimmten, indem man ähnliche Fläschchen als Gegengewicht benutzte. Natürlich war das Fläschchen mit dem leeren Schiffchen vor der Wägung immer mit trockener Luft gefüllt. Das Platinschiffchen wurde immer vor und nach der Schmelzung gewogen, und der Gewichtsverlust betrug, wenn die Operation sorgfältig durchgeführt war, nur wenige Hundertstel eines Milligramms, war bisweilen auch Null. Diese Korrektion, die man dem Silbergewicht zuzählte, hatte keinen merklichen Einfluss auf das Resultat.

¹ RICHARDS und WELLS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 513.

Das Schiffchen wurde in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas von 3 l Inhalt mit sorgfältig eingeschliffenem und poliertem Stopfen gebracht und mit 0.05—0.08 l Wasser übergossen. Nach dem Auflösen des Chlorids war die Lösung vollkommen klar; man prüfte sie gewöhnlich auf Alkalität durch Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von Phenolphthalein, das durch eine Spur Natriumhydroxyd ganz schwach gefärbt war. Es genügt nicht, eine farblose Lösung des Indicators hinzuzufügen, denn die stets vorhandene Spur von Kohlensäure vermindert die Empfindlichkeit der Prüfung. Die Färbung wurde nie tiefer und sie verschwand beim Schütteln wegen der Kohlensäure. Methylorange zeigte eine vollkommen neutrale Färbung. Es kann deswegen über die Neutralität des Salzes in den angegebenen engen Grenzen kein Zweifel bestehen. Ungefähr 1 l frisch destilliertes Wasser wurde dann in den Kolben gebracht; das Schiffchen hob man heraus durch einen starken Platindraht, der an einem Ende umgebogen war, und wusch es siebenmal in einem Glas, worauf man die Waschwässer vollkommen in den Kolben übertrug. Dies Verfahren scheint besser zu sein, als die Auflösung des Salzes in einem Glase und Umgießen der Lösung in den Kolben; denn es konnten nur wenige Milligramm Lithiumchlorid in dem Schiffchen geblieben sein, als man es heraushob, und diese kleine Menge konnte ohne Gefahr eines Verlustes übergeführt werden. Das Lithiumchlorid war dann für die Analyse fertig. Es wurden die beiden bekannten Methoden zur Auffindung des Chlorgehaltes angewendet, nämlich die Wägung des gefällten Silberchlorids einerseits und die Bestimmung der notwendigen Silbermenge andererseits. Diese werden weiterhin besprochen werden.

Fällung und Wägung des Silberchlorids.

Die Fällung des Silberchlorids und alle folgenden Operationen wurden in einem dunklen Raum bei rotem Licht ausgeführt. Zu der Lösung von Lithiumchlorid wurde genau die berechnete Silbermenge, aufgelöst in einem mäßigen Überschuss von Salpetersäure, zugesetzt, wobei die Konzentrationen der Lösungen ungefähr $\frac{1}{10}$ -normal waren. Das Gemisch wurde 10 Minuten heftig geschüttelt und blieb über Nacht stehen. Am nächsten Tag wurde es wieder geschüttelt und mit der Menge von überschüssigem Silbernitrat versetzt, die zur vollständigen Fällung erforderlich war, nämlich etwa 0.05—0.06 g Silber im Liter. Dies Verfahren vermindert stark die Gefahr einer Okklusion von Silbernitrat, wie RICHARDS und

STÄHLER¹ gezeigt haben. Die Lösung wurde während der nächsten Tage von Zeit zu Zeit geschüttelt, und nachdem sie gestanden hatte, bis die Flüssigkeit oben vollkommen klar erschien, war sie für die Filtration bereit.

Bei einigen der vorläufigen Versuchen kam der Platin-Gooch-tiegel mit Asbestschicht zur Verwendung mit all den Vorsichtsmaßnahmen, die hierfür in diesem Laboratorium angewendet werden. In allen anderen Fällen wurde ein Gooch-Monroetiegel² benutzt. Die vollständige Entfernung des Silberchlorids aus dem Platinschwamm bei der Vorbereitung für eine neue Analyse erforderte wenigstens eine zwölfstündige Behandlung mit konzentriertem Ammoniak, der ein sehr sorgfältiges Waschen folgte. Der Tiegel wurde immer über Nacht bei 250° getrocknet, und eine durchlochte Platinplatte wurde auf den Schwamm gelegt, um Verletzung bei der Zusammenziehung des Silberchlorids während des Trocknens zu verhindern. Dieser Tiegel hatte die besondere Form, die kürzlich von dem einen von uns beschrieben worden ist.³

Die klare Lösung wurde durch den Tiegel gegossen, und der Niederschlag ungefähr viermal durch Dekantation mit einer kalten sauren Silbernitratlösung von ungefähr 0.02-Normalität gewaschen, wobei der Niederschlag jederzeit durch rotierendes Schütteln aufgewirbelt wurde. Filtrat und Waschwässer wurden vereinigt; sie waren immer praktisch frei von überschüssigem Chlor, so daß für sie eine konstante Korrektur von 0.04 mg Silberchlorid angewendet werden konnte.⁴ Der Niederschlag wurde dann zehnmal mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen, die in Eis gekühlt war, um die Löslichkeit des Silberchlorids zu vermindern, und schließlich wurde er durch einen Strahl von reinem kaltem Wasser aus einer hydrostatischen Waschflasche in den Tiegel übergeführt. Die ganze Operation wurde unter einer sauberen Glasplatte ausgeführt, damit kein Staub von oben in den Tiegel fiel. Dieser wurde zum Schluß mit einem sauberen Tuch abgewischt und in einem elektrischen Ofen erhitzt, wobei die Temperatur allmählich auf 250° stieg; auf dieser Höhe hielt man sie wenigstens 10 Stunden. Nach der Wägung

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 632. — RICHARDS und STÄHLER, *Pub. Carnegie Inst. Washington* **69**, 15.

² SNELLING, *Pub. Carnegie Inst. Washington* **31** (1909), 456.

³ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31**, 1146.

⁴ RICHARDS und WELLS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 487. 517; siehe auch BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1322.

wurde die Hauptmasse des Silberchlorids von der Platinscheibe getrennt und in einem bedeckten Quarztiegel, der in einem größeren Porzellantiegel stand, geschmolzen. Da das Gefäß durchsichtig war, so war es möglich, das geschmolzene Chlorid von den Blasen, die immer am Tiegel hafteten, zu befreien, ohne Gefahr eines Verlustes durch Spritzen, indem man den Tiegel sorgfältig drehte. Mit ein oder zwei Ausnahmen war das geschmolzene Silberchlorid vollkommen farblos und durchsichtig, woraus sich die Abwesenheit von organischem Staub und okkludiertem Silbernitrat ergab. Der Verlust beim Schmelzen war sehr klein und überstieg niemals einige Hundertstel Milligramm für ein Gramm. Die Korrektur für das ganze Gewicht des Silberchlorids wurde wie gewöhnlich aus dem geschmolzenen Teil berechnet, der immer über 90% der Gesamtmenge betrug.

Die Flaschen wurden sorgfältig zur Entfernung von Chlorid, das dem Auge entgangen war, mit Ammoniak ausgewaschen. Dieses wurde mit den Waschwässern folgendermaßen geprüft: Zu den gesamten Waschwässern — die silbernitrathaltigen ausgeschlossen — wurde 0.07 g Silbernitrat hinzugefügt und nach Auftreten der Opaleszenz wurde diese aufgelöst durch Eingießen in die ammoniakalischen Waschwässer. Das Volumen wurde dann auf 1 l gebracht; sodann bereitete man eine Vergleichslösung, die in einem Liter eine bekannte Menge Chlorid und dieselbe Menge Ammoniak und Silber enthielt, die im Waschwasser vorhanden waren. 25 ccm beider Lösungen wurden in je ein Nephelometerrohr¹ gebracht, mit 2 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt und mit einem sorgfältig gesäuberten Glasrührer umgerührt. Die Röhren waren mit Glaskappen, die oben eben waren, bedeckt und blieben 3—5 Stunden stehen, bis Konstanz erreicht war. Wenn die Röhren nicht sehr nahezu gleich waren, so stellte man eine neue Vergleichslösung her. Es wurden immer verschiedene Vergleiche ausgeführt, und es fand sich, daß sie innerhalb der möglichen Fehlergrenzen übereinstimmten, jedoch nur dann, wenn außerordentliche Sorgfalt zur Herstellung der Lösungen und zum Ausschluß von Staub aufgewendet wurde. Durch die Anwendung von eiskaltem Waschwasser wurde die gesamte Nephelometerkorrektur von mehr als 1 mg auf ungefähr 0.35 mg und oft weniger reduziert, entsprechend der Löslichkeitsabnahme von Silberchlorid. Diese Angelegenheit soll später im einzelnen besprochen werden.

¹ RICHARDS und WELLS, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 235.

Die folgende Tabelle enthält die bei den vorläufigen Versuchen gefundenen Resultate.

Tabelle 1.
Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid.

Vorläufige Reihe.

Nr. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. des ge- schmolz. LiCl im Vakuum	Gew. des ge- schmolz. AgCl in Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{AgCl}}$	Atomgewicht von Li Ag = 107.88
1	O	4.01994	13.59125	0.295774	6.938
2	O	6.32840	21.39635	0.295770	6.939
3	A	8.99620	30.41341	0.295797	6.942
4	B	4.66824	15.78111	0.295812	6.944
5	B	5.43032	18.35734	0.295812	6.944
6	B	5.10725	17.26504	0.295815	6.944
8	D ₁	5.74000	19.40375	0.295819	6.945
9	D ₂	5.42038	18.32417	0.295805	6.943
11	D ₃	5.21573	17.63280	0.295797	6.942
12	D ₄	6.56925	22.20716	0.295817	6.945
13	D ₅	4.84268	16.37121	0.295805	6.943
					6.943

Die ersten zwei Analysen haben wenig Wert, da die Technik des Verfahrens noch nicht bemeistert wurde, und das Material nur durch 6 Krystallisationen als Chlorid gereinigt war und Verunreinigungen enthielt. Nr. 10 wurde verworfen, weil gefunden wurde, daß nicht alles Silberchlorid von der früheren Analyse aus dem Monroe-tiegel herausgelöst war.

Bei keiner dieser Analysen war das Material über jeden Einwand erhaben; denn alle Präparate enthielten Spuren von Natrium. Ein Teil dieser Verunreinigung war in dem ursprünglichen Salz vorhanden und diese Proben (A und D), die weniger Natrium im Spektroskop zeigten, gaben einen niedrigeren Wert für das Atomgewicht. Ein Teil des Natriums jedoch mag vielleicht aus dem Glasrohr stammen, das zur Aufnahme des Schiffchens diente, in dem das Lithiumchlorid geschmolzen war. Dies schloß man aus der Tatsache, daß derartig geschmolzenes Material in dem Spektroskop mehr Natrium zeigte, als es vorher enthielt. Nichtsdestoweniger liegen diese vorläufigen Werte der Wahrheit viel näher als die von irgend einem anderen Chemiker erhaltenen Zahlen.

Um die störenden Umstände zu vermeiden, wurde in der unten aufgeführten Endreihe jede denkbare Vorsichtsmaßregel eingehalten.

Die beiden benutzten Proben von Lithiumchlorid waren frei von jeder sichtbaren Spur Natrium, die man bei sorgfältiger spektroskopischer Prüfung erkennen konnte. Dies bedeutet natürlich einen sehr hohen Reinheitsgrad. Überdies stand das Platinschiffchen während der Schmelzung des Salzes in einem Rohr von reinem Quarz. Nur auf diese Weise kann eine reine, trockene Probe von Lithiumchlorid erhalten werden, die keine Spur Natrium im Spektroskop zeigt.

Das Resultat dieser Vorsichtsmafsregeln war, dafs die erhaltenen Atomgewichtswerte merklich niedriger lagen, als die der vorläufigen Reihe; sie zeigten auch deutlich eine bessere Übereinstimmung untereinander. Die folgende Tabelle erklärt sich selbst.

Tabelle 2.

Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid.

Endreihe.

Nr. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. des ge- schmolz. LiCl im Vakuum	Gew. des ge- schmolz. AgCl im Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{AgCl}}$	Atomgew. von Li Ag = 107.88
14	C	6.28662	21.25442	0.295779	6.9391
15	C	5.82076	19.67873	0.295790	6.9407
16	C	6.70863	22.68030	0.295791	6.9409
17	C	6.24717	21.12073	0.295784	6.9399
18	C	5.50051	18.59600	0.295790	6.9407
21	E	8.34521	28.21438	0.295779	6.9391
22	E	6.65987	22.51564	0.295789	6.9406
		45.56877	154.06020 Mittel: 0.295786	6.9401	

Die Analysen 19 und 20 wurden ausgelassen wegen der Unfälle, die sie wertlos machten. Die Versuche 14—17 (eingeschlossen) hatten vorher gedient zur Bestimmung des für die genaue Fällung erforderlichen Silbergewichtes. Dieser Teil der Versuche ist enthalten in der Tabelle auf S. 267 unter den Nummern 26—29.

Der Vergleich dieser Resultate ist von hohem Interesse und läßt keinen Zweifel über das Atomgewicht von Lithium. Das mittlere Resultat für das Atomgewicht von Lithium, berechnet aus diesen Enddaten ist 6.9401 mit einem „wahrscheinlichen Fehler“ von 0.0002.

Es ist angenehm, feststellen zu können, dafs der Mittelwert 6.9403 der Versuche 14—18 (eingeschlossen), die mit Probe C des

Lithiumchlorids ausgeführt wurden, fast identisch ist mit dem Mittelwert 6.9399 der Versuche 21—22 mit Probe E. Der Unterschied zwischen den Mittelwerten beträgt nur 0.0004, und das Mittel der ersten fünf liegt zwischen den Werten, die durch die letzten zwei Versuche gegeben werden. Die äußersten Grenzen sind nur 6.939 und 6.941, während die Grenzen der vorläufigen Reihe 6.938 und 6.945 waren.

Die Übereinstimmung dieser beiden Proben aus verschiedenen Rohmaterialien, die auch in etwas verschiedener Weise gereinigt waren, scheint keinen Zweifel über die Gültigkeit der Resultate zu lassen, oder höchstens insofern, als konstante Fehler in der Analysenmethode oder konstante Verunreinigungen vorhanden sind. Die erstere dieser Ursachen einer Unsicherheit wird sehr unwahrscheinlich durch die nächste Reihe von Versuchen, auf die wir jetzt unsere Aufmerksamkeit richten.

Das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Eine einzige Reihe von Versuchen ist bei Arbeiten dieser Art niemals überzeugend; demzufolge wurden die vorhergehenden Bestimmungen gestützt durch andere, bei denen man die genauen Mengen Silber feststellte, die notwendig waren, um das Chlor in gewogenen Mengen Lithiumchlorid auszufällen. Man erwartete keinen wichtigen Unterschied im Endwert, da Natrium und Kalium unter ähnlichen Bedingungen einen solchen gleichfalls nicht gezeigt hatten, aber die weitere Untersuchung machte „assurance doubly sure“. Bei dieser Versuchsreihe wurden bestimmte Mengen reinstes Silber, die nach Berechnung aus der vorhergehenden Tabelle dem Lithiumchlorid äquivalent waren, in Salpetersäure gelöst und zwar in einem Jenaer Kolben, der mit einer Kugelsäule versehen war, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Fast die genaue Silbermenge konnte direkt abgewogen werden, indem man aus einem grossen Vorrat kleiner Kügelchen die geeigneten Stücke auswählte; die letzten wenigen Hundertstel Milligramm wurden, falls es erforderlich war, in Form einer Lösung von bekanntem Gehalt hinzugefügt, die man aus demselben Silber bereitet hatte. Die Silbernitratlösung wurde auf ungefähr 1 l verdünnt und zur Lithiumchloridlösung hinzugegeben, genau wie bei der beschriebenen Reihe. Mit grosser Sorgfalt wurde darauf gesehen, daß jede Spur Silber aus dem Glase herausgebracht wurde. Nach 1—2tägigem Stehen, wobei man gelegentlich heftig schüttelte, bestimmte man das Vorhandensein eines Über-

schusses von Silber oder Chlor mit dem Nephelometer, nach dem von RICHARDS und WELLS benutzten Verfahren.¹

Eine sehr wichtige Neuerung wurde eingeführt. Die Genauigkeit, mit der der Endpunkt bei diesem Verfahren bestimmt werden kann, ist fast umgekehrt proportional der Konzentration des in Lösung bleibenden Silberhaloids, weil die prozentische Genauigkeit des Nephelometers nicht mit zunehmender Wolkigkeit wächst. Es ist bereits seit langer Zeit erkannt worden, daß die Titration von Bromiden genauer ist als die von Chloriden, weil die Löslichkeit von Silberbromid weniger als $\frac{1}{10}$ von der des Silberchlorids beträgt. Diese Überlegungen zeigen, daß jedes Mittel, wodurch die Löslichkeit von Silberchlorid abnimmt, die Genauigkeit des Endpunktes vermehren muß. Die Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser ändert sich stark mit der Temperatur,² indem sie bei 34° mehr als viermal so groß ist als bei 1.5°. Es schien daher der Mühe wert zu sein, den Einfluß einer Abkühlung der Lösung mit Eis zu untersuchen. Analyse 3 wurde ausgeführt, um diesen Punkt zu prüfen. Da zu dieser Zeit das Wetter ziemlich warm war, so stieg die Temperatur bisweilen über 30°. Die Löslichkeit wurde an 14 aufeinander folgenden Tagen geprüft, wobei man die Flaschen jeden Tag schüttelte. Sie änderte sich von 2.2—3.4 mg im Liter, die Gegenwart von Salpetersäure war ohne Zweifel daran schuld, daß ein höherer Mittelwert als der von KOHLRAUSCH gefunden wurde. Die bei der Fällung des Chlorids aus solchen Lösungen hervorgerufenen Opaleszenzen sind so stark, daß es schwierig ist, ihren Gehalt im Nephelometer genau zu bestimmen. Die Flasche wurde dann in Eis gestellt und die Löslichkeit wieder an mehreren Tagen bestimmt. Sie wurde sehr konstant und änderte sich nur von 0.5 bis 0.6 mg/l. Die meisten der erhaltenen Werte betrugen ungefähr 0.5 mg, eine Zahl, die der Löslichkeit von Silberbromid bei gewöhnlicher Temperatur — 0.10 mg — vergleichbar zu werden beginnt. Die Opaleszenzen waren so schwach, daß der geringste Überschuß von Silber oder Silberchlorid ohne Irrtum erkennbar war. RICHARDS und WELLS schätzten, daß sie einen Unterschied von 0.02 mg Silber im Liter auffinden konnten. Diese Grenze haben wir ohne Zweifel durch Kühlung reduziert. Nimmt man an, daß das Gewicht des Lithiumchlorids auf 0.02 mg genau ist, so konnte hierdurch kein

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 502.

² KOHLRAUSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **64** (1908), 148.

größerer Fehler als 0.05 mg im Gewicht des Silbers entstehen, da das Gesamtvolumen nur 2.5 l betrug. Die Bestimmung der notwendigen Silbermenge nach diesem neuen Verfahren ist offenbar der genaueste Teil der Analyse, und die Ursache der Abweichungen in den Resultaten muß an anderer Stelle gesucht werden. Dies Verfahren bietet überdies noch einen anderen Vorteil. Da die Konzentration des Silberchlorids in der Lösung bei der konstanten niedrigen Temperatur konstant ist, so wird es möglich, die Menge des fehlenden Silbers oder Chlors — ausgedrückt durch das Verhältnis der Längen der zwei Nephelometersäulen die gleiche Opaleszenz ergeben — mit größerer Genauigkeit als vorher zu berechnen. Hierdurch wird die Arbeit beschleunigt.

Es wurden nur zwei vorläufige Versuche ausgeführt, denn die Technik der Bestimmungen ist so einfach, daß man sie leicht beherrscht. Die Resultate dieser zwei vorläufigen Versuche mit nicht ganz natriumfreiem Material sind die folgenden:

Tabelle 3.
Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Vorläufige Reihe.

Nr. des Versuches	Fortsetzg. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. v. geschmolz. LiCl im Vakuum	Gewicht von Ag im Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{Ag}}$	Atomgew. von Li Ag = 107.88
23	3	A	8.99620	22.89013	0.393017	6.942
24	7	B	5.25395	13.36777	0.393030	6.943
Mittel:					0.393023	6.942

Die Resultate stimmen fast vollständig mit den vorläufigen Versuchen nach der anderen Methode mit gleichem Material überein, wie man aus der ersten Tabelle auf S. 262 sieht. Es ist bereits gesagt worden, daß diese vorläufigen Versuche natürlich bei dem Vergleich der Endresultate vernachlässigt werden. Alle bei dieser vorläufigen Untersuchung benutzten Materialien enthielten Spuren von Natrium, die natürlich das scheinbare Atomgewicht von Lithium steigern mußten, und dementsprechend würden diese frühesten Werte, wenn man sie in die Rechnung aufnähme, eine Fehlerquelle einführen. Die Versuche waren trotzdem für uns im Laufe der Arbeit von großem Wert, so daß sie eine kurze Erwähnung verdienen.

Nachdem wir die verschiedenen Arbeitsweisen beherrschten, wurde die letzte Reihe, bei der alle Fehlerquellen mit größter Sorgfalt ausgeschlossen wurden, in Angriff genommen. Die Versuche folgten aufeinander; die Methode ist einfach und Zufälle sind leicht zu vermeiden. Vier Versuche (Nr. 26—29 inkl.) wurden weiter dazu benutzt, das gefällte Silberchlorid zu wägen. Dieser Teil des Versuches erhielt in jedem Falle eine andere Nummer und die Resultate sind als die Versuche 14—17 in der Tabelle S. 263 aufgeführt.

Tabelle 4.

Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Endversuche.

Nr. des Versuches	Fortsetzg. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. v. geschmolz. LiCl im Vakuum	Gewicht von Ag im Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{Ag}}$	Atomgew. von Li Ag = 107.88
25			5.82422	14.82035	0.392988	6.9386
26	14	C	6.28662	15.99687	0.392991	6.9389
27	15	C	5.82076	14.81122	0.392997	6.9396
28	16	C	6.70863	17.07038	0.392998	6.9397
29	17	C	6.24717	15.89620	0.392998	6.9397
30	—	C	7.75349	19.72977	0.392984	6.9382
31	—	E	7.99108	20.33415	0.392988	6.9386
			46.63197	118.65894	0.392992	6.9390

Diese Versuche führten zu der Zahl 6.9390 für das Atomgewicht von Lithium, die einen sogenannten wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0.0002 besitzt. Man sieht, daß die maximale Abweichung vom Mittel aller Versuche weniger war als 0.001 im Atomgewicht des Lithiums, was nur einem Teil auf 65000 Teile Lithiumchlorid entspricht. Dies ist ein so hoher Genauigkeitsgrad, wie er gewöhnlich bei Atomgewichtsbestimmungen erreicht wurde. Er bedeutet ungefähr 0.1 mg im Gewicht der angewandten Substanz, obwohl der Fehler wahrscheinlich nicht auf die Arbeit, sondern eher auf die unvermeidlichen Komplikationen im chemischen Teil der verschiedenen Operationen zu schieben sein wird, insbesondere auf die Okklusion löslicher Salze durch Silberchlorid.

Besprechung der Endresultate.

In der angegebenen Weise sind zwei Endresultate für das Atomgewicht des Lithiums erhalten worden, nämlich 6.940 aus dem Verhältnis zu Silberchlorid und 6.939 aus dem Verhältnis zu reinem

Silber. Die enge Übereinstimmung dieser Zahlen ist ein wichtiger Beweis für ihre Richtigkeit und es scheint kein Zweifel, daß der Wert 6.94 mit großer Sicherheit das wahre Atomgewicht dieses leichtesten der Metalle angibt unter der Annahme, daß Silber gleich 107.88 ist. Eine Änderung von 0.01 im Atomgewicht des Silbers verursacht eine entsprechende Änderung von nur 0.0006 in dem des Lithiums.

Die Ursachen für die von anderen Chemikern gefundenen höheren Atomgewichte sind nicht weit zu suchen. STAS gab an, daß sein Lithiumchlorid alkalisch war, wodurch natürlich das scheinbare Atomgewicht erhöht werden mußte, und es ist wahrscheinlich, daß durch andere Verunreinigungen ein weiterer Fehler in die Bestimmung hineingebracht wurde. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten, die sich bei der vorliegenden Arbeit zeigten, so muß man sagen, daß seine Reinigungsmethode durchaus nicht zureichend war. In den Fällen, wo andere Chemiker fast den genauen Wert für Lithium gefunden haben, muß dies glückliche Resultat eher auf eine Kompensation von Fehlern zurückgeführt werden, als auf eine besonders hervorragende Arbeit.

Die Tatsache, daß die zwei Reihen von Resultaten im wesentlichen dasselbe Atomgewicht für Lithium lieferten, zeigt, daß sie sehr nahezu auch auf dasselbe Atomgewicht für Chlor (bezogen auf Silber) deuten, wie das in der Arbeit von RICHARDS und WELLS¹ gefundene. Der Mittelwert der vorliegenden Arbeit zeigt, daß ein Teil reines Silber $\frac{0.392992}{0.295786} = 1.32864$ Teile Chlorid geben würde, während RICHARDS und WELLS 1.32867 erhielten. Dies zeigt, daß das Silber bis auf einen Teil in 40000 rein gewesen sein muß; dieser Bruchteil ist etwa dem Experimentalfehler der Analyse gleich. Zwei der Versuche, nämlich 16 und 28, gaben genau den von RICHARDS und WELLS gefundenen Wert.

Eine andere Methode zur Vergleichung dieser Resultate besteht darin, daß man sie beide auf das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber reduziert. Wenn ein Teil Silberchlorid 0.295786 Teilen Lithiumchlorid und ein Teil Silber 1.32867 Teilen Silberchlorid entspricht, so muß ein Teil Silber 0.393002 Teilen Lithiumchlorid entsprechen. Dies weicht offenbar um einen Teil in 40000 von dem direkt gefundenen Resultat 0.392992 ab. Das Mittel dieser beiden

¹ RICHARDS und WELLS, Publ. Carnegie Inst. of Washington 28 (1905), 65.

Werte nämlich 0.392997 kann vielleicht als wahrer Wert des Verhältnisses betrachtet werden bis auf einen Teil in 80 000. Dieser Wert wird für die Berechnung bei dem folgenden Teile der Arbeit gewählt werden.

Zusammenfassung.

Zum Schlufs dieses ersten Teiles der Untersuchung mag die folgende kurze Aufzählung der Hauptergebnisse gegeben werden. Lithiumsalze wurden zuerst mit grofser Sorgfalt untersucht, um die geeignetste Substanz für die Untersuchung und die besten Methoden zur Reinigung aufzufinden. Die Fällung von Lithium als Fluorid und die Umwandlung dieses Niederschlages im Nitrat oder Perchlorat nebst vielen Krystallisationen der löslichen Salze ergab sich als sicherste Methode zur Entfernung von Verunreinigungen, besonders von Natrium. Das Perchlorat wurde durch Hitze zersetzt; das Nitrat wurde durch Ammoniumcarbonat gefällt, um es in Chlorid überzuführen. Je reiner die Materialien waren, um so niedriger war das beobachtete Atomgewicht von Lithium und die beiden reinsten Proben gaben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler genau die gleichen Resultate. Im ganzen lieferten 46.56877 g Lithiumchlorid 154.0602 g Silberchlorid, woraus 6.940 als Atomgewicht des Lithiums folgt. Sodann fand sich, dafs 46.63197 g Lithiumchlorid genau 118.65894 g Silber fällten, woraus der Atomgewichtswert 6.939 folgt. Diese im wesentlichen identischen Resultate können als das wahre Atomgewicht des Lithiums betrachtet werden, wenn man Silber mit der internationalen Kommission gleich 107.88 setzt. Wenn jedem dieser Resultate das gleiche Gewicht gegeben wird, und wenn man annimmt, dafs 100 000 Teile Silber 132.867 Teilen Silberchlorid entsprechen, so wird die entsprechende Menge Lithiumchlorid 39.2997 Teile.

II. Teil. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Lithiumchlorid.

Vorläufige Versuche.

Die Gründe, die zur Auswahl von Lithiumchlorat für die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Silber geführt hatten, und die Vorteile, die diese Substanz bietet, sind bereits kurz in der Einleitung besprochen worden. Im I. Teil dieser Mitteilung¹ wurde die Bestimmung des Atomgewichtes von Lithium dargelegt, die ein wesentliches Glied in der Kette der Daten bildet.

¹ Siehe die vorhergehenden Seiten.

Nachdem man gefunden hatte, daß Lithiumperchlorat ohne Zersetzung schmelzbar ist, und daß man es auf diese Weise vollkommen entwässern und für die genaue Wägung vorbereiten kann, mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden, um experimentell das Verhältnis von Perchlorat zu Chlorid zu finden, und hieraus das Verhältnis von Sauerstoff zu dem Chlorid und zum metallischen Silber.

Natürlich waren die ersten Versuche auf die quantitative Umwandlung von Perchlorat in Chlorid gerichtet. Das einfache Verglühen bot sich zuerst dar, wurde aber schnell verlassen, weil hierbei ein Chloridverlust eintritt, wenn nicht ungewöhnliche Vorsichtsmaßregeln getroffen werden. Der entwickelte Sauerstoff nimmt so außerordentlich kleine Teilchen des Salzes mit, daß sie eine Flamme in 15—20 Fuß Entfernung färben, wenn man die Operation in einer offenen Schale vornimmt. Die Zurückhaltung dieses Staubes würde einen so ausgedehnten Apparat erfordern, daß an eine genaue Wägung nicht mehr zu denken wäre.

Es wurde sodann ein Mittel zur Reduktion des Perchlorats gesucht, das diese Sauerstoffentwicklung verhindern konnte; aber das war vergeblich, denn wie KREIDER¹ gezeigt hat, ist Perchlorsäure im gebundenen Zustande eine der beständigsten Sauerstoffsäuren, die kaum von den stärksten Reduktionsmitteln angegriffen wird. Wasserstoff ist vollkommen ohne Einwirkung auf das geschmolzene Salz bei 300° und Chlorwasserstoff verdrängt nur sehr wenig von der Perchlorsäure. In wässrigen Lösungen liegen auch nicht viel günstigere Verhältnisse vor. Zwar werden Chlorate in Lösung leicht reduziert, Perchlorate aber sind unter denselben Bedingungen fast vollkommen unangreifbar durch die stärksten Reduktionsmittel, mit Ausnahme von Ferrohydroxyd und Titanosalzen, die in großem Überschuss und bei langem Kochen zu Chloriden reduzieren.² Dies Verfahren ist aber für eine genaue Arbeit ganz ungeeignet. Alle Versuche, Perchlorate in Chloride zu verwandeln, sind deswegen aufgegeben worden, und das umgekehrte Verfahren wurde in Betracht gezogen.

Der Dampf aus einer konstant siedenden Mischung von Perchlorsäure und Wasser, bisweilen auch unter Zusatz von weiterem Wasserdampf, wurde bei verschiedenen Temperaturen über Lithium-

¹ *Amer. Journ. Sc.* 50 (1895), 287; *Z. anorg. Chem.* 10, 277.

² SJOLLEMA, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 127. — ROTHMUND, *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 108.

chlorid geleitet; obwohl aber einige Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben wurde, erfolgte die Umwandlung in Perchlorat nur teilweise. Schäumen und Kriechen fand statt mit dem unvermeidlichen Verlust an Material. Die wasserfreie Säure wurde nicht versucht, denn ihre Anwendung ist sehr ungeeignet oder sogar gefährlich; bei einer Prüfung der thermochemischen Beziehungen schien auch kein Grund für die Annahme vorhanden zu sein, daß sie wirksamer wäre, als das Hydrat, das einen höheren Siedepunkt hat. Deswegen nahmen wir Zuflucht zu einem Verfahren, das dem von RICHARDS und FORBES¹ bei der Synthese von Silbernitrat benutzten ähnlich war. Lithiumchlorid wurde in Wasser in einem Quarzkolben gelöst, ein geringer Überschuss von Perchlorsäure über die zur vollständigen Umwandlung des Salzes in Perchlorat erforderliche Menge zugesetzt, und die Lösung verdampft, indem ein Luftstrom durch den Kolben ging, und die Temperatur so reguliert wurde, daß kein Sieden eintrat. Die Chlorwasserstoffsäure war bald ausgetrieben, und durch allmähliche Steigerung der Temperatur konnte auch die überschüssige Perchlorsäure verflüchtigt werden, wobei reines geschmolzenes Lithiumperchlorat zurückblieb. Die Substanzen in dem Kolben wurden so allmählich aus einer Lösung des Chlorids in reines geschmolzenes Perchlorat verwandelt ohne Bildung einer einzigen Gas- oder Dampfblase. Deswegen kann dies Verfahren mit der größten Genauigkeit durchgeführt werden.

Weitere Versuche, die zur Aufklärung von Einzelheiten der Operation dienten, brachten den Beweis, daß reines neutrales Perchlorat, das durch Umkrystallisieren hergestellt ist, ohne Zersetzung bis auf 300° erhitzt werden kann. Andererseits enthielt das nach dem obigen Verfahren gebildete Salz immer eine Spur von Chlorid und Chlorat, was sich dadurch zeigte, daß beim Befeuchten mit Perchlorsäure Chloroxyde abgegeben wurden. Diese kleine Menge vermehrte sich jedoch nicht beim weiteren Erhitzen, woraus folgte, daß es sich bei der Verdampfung des Überschusses der Säure gebildet haben mußte. Diese Umstände legten den Gedanken nahe, daß die Verunreinigungen auf die Zersetzung der letzten Säurespuren zurückzuführen seien, die nur bei hohen Temperaturen abgegeben werden, und zwar in fast wasserfreier Form. Da die wasserfreie Säure sich leicht zersetzt, während das Dihydrat sehr stabil ist, schien es gerechtfertigt, anzunehmen, daß, wenn die letzten

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 808.

Spuren Säure bei möglichst niedriger Temperatur in einem mit Feuchtigkeit gesättigten Luftstrom (zur Verhinderung der Dissoziation des Dihydrats) entfernt würden, die Zersetzung verhindert werden könnte, und ein fast, wenn nicht vollständig chlorfreies Salz entstehen müßte. Dies erwies sich als zutreffend. Die Reinheit des erhaltenen Perchlorats hängt ab von der Sorgfalt, womit die überschüssige Säure ausgetrieben wird, bevor eine hohe Temperatur erreicht ist.

Die Umwandlung von Lithiumchlorid in Perchlorat.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Lithiumchlorid zu Sauerstoff zerfiel demnach in die folgenden Operationen: Lithiumchlorid wird geschmolzen und in einem Schiffchen gewogen, wie in Teil I beschrieben ist; es wird sodann in einem geringen Überschuß von Perchlorsäure gelöst; Chlorwasserstoff und Perchlorsäure werden durch Dampf verdrängt; das geschmolzene Perchlorat wird bei 300° getrocknet und schliesslich gewogen. Die Gewichtszunahme des Salzes rührt allein von Sauerstoff her und gibt sofort das Verhältnis $O_4:LiCl$. Aus dem bekannten Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber kann das Atomgewicht des letzteren Elementes berechnet werden.

Nachdem die allgemeine Methode dargelegt ist, müssen jetzt die Einzelheiten der Operationen, sowie die benutzten Apparate beschrieben werden. Die Darstellung von sehr reiner Perchlorsäure und von Lithiumchlorid ist bereits in Teil I besprochen.

Die Quarzkolben von 100 ccm Inhalt, die zur Ausführung der quantitativen Verdampfung dienten, waren besonders für diese Untersuchung von Heraeus hergestellt worden. Sie sind in den Figg. 3 und 4 im Querschnitt gezeichnet und sollen „Verdampfungskolben“ genannt werden.

Der Quarzstopfen war mit einem Schliff versehen, in welchem das gebogene Einleitungsrohr von Quarz paßte. Dies Rohr konnte entfernt und durch einen kleinen Quarzstopfen ersetzt werden, wenn es erforderlich war. Die Enden des Einleitungs- und Auslaßrohres waren in Glasröhren eingeschliffen (Fig. 3), die während der Verdampfung an ihrer Stelle saßen, nach Beendigung der Operation aber durch Glaskappen ersetzt wurden, die den Kolben wirksam verschlossen (Fig. 4). Eine Schlinge von Platindraht um den Hals des Kolbens diente zur Aufhängung an der Wage während der Wägung. Einer der Kolben diente als Gegengewicht. Sie wurden

in getrennten großen Exsiccatoren nach HEMPEL über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt, wo sie auf Körben von Platindraht lagen. Vor der Wägung wurde der leere Kolben immer auf 300° erhitzt, wobei kurze Zeit trockene Luft eingeleitet wurde, um absorbierte Feuchtigkeit zu entfernen, worauf man ihn im Exsiccator abkühlen liefs. Tatsächlich zeigte der Versuch, dafs man dasselbe Gewicht erhielt, wenn man den Kolben bei gewöhnlicher Temperatur mit getrockneter Luft füllte, aber zur Vorsicht wurde er immer erhitzt.

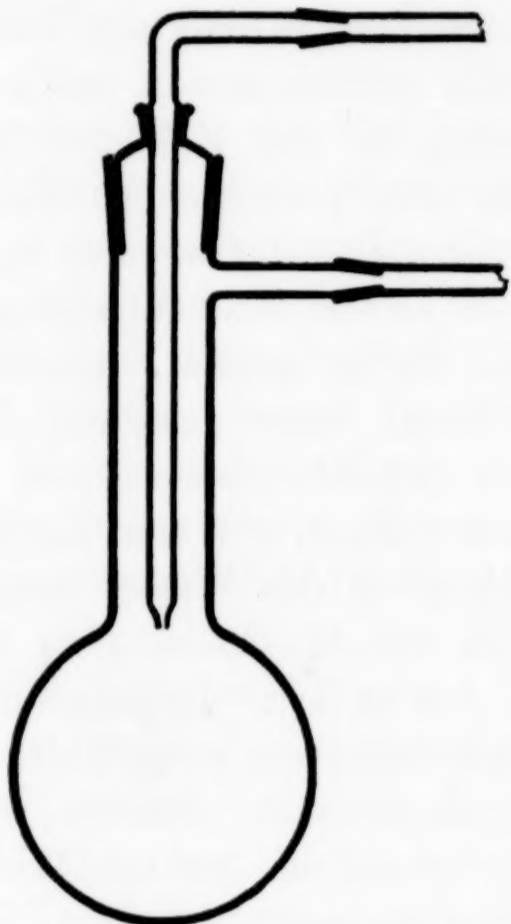


Fig. 3.

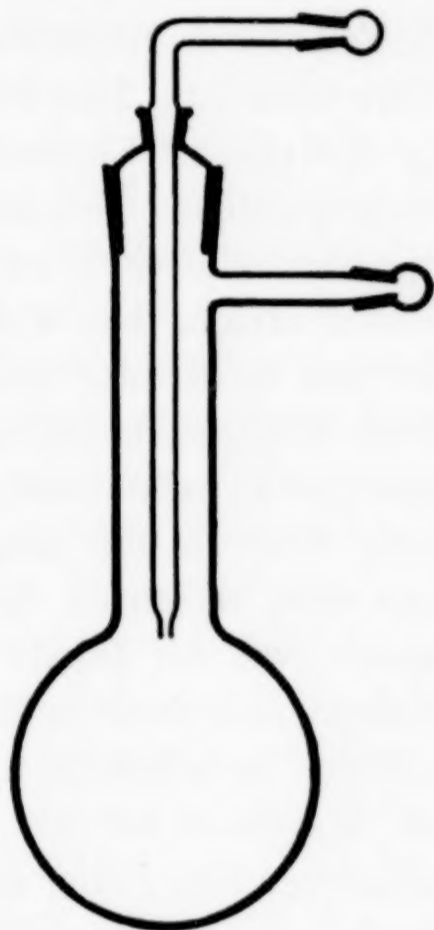


Fig. 4.

Platin schien, wie zu erwarten war, die Zersetzung von Chlorat in der Hitze zu beschleunigen, also mußte die Gegenwart dieses Metalles vermieden werden. Es war deswegen wünschenswert, das Lithiumchlorid, das die genau gewogene Substanz bei der Reaktion darstellte, in einem Quarzschiffchen zu schmelzen, das dann in dem Verdampfungskolben während der folgenden Umwandlung des Perchlorats gelassen werden konnte. Die mühsame Überführung seines Inhaltes würde so vermieden werden. Sorgfältige quantitative Versuche zeigten, dafs Lithiumchlorid in Quarz unter Chlorwasserstoffgas geschmolzen werden konnte, ohne das Schiffchen im geringsten anzugreifen; aber wenn nicht die Wände sehr stark waren, so zersprang es infolge der Kontraktion des geschmolzenen Salzes beim Abkühlen. Ein dickwandiges Schiffchen bedeutete ein

geringeres Fassungsvermögen für das geschmolzene Chlorid, und da man wünschte, eine möglichst große Menge zu benutzen, so nahm man von der Anwendung von Quarz Abstand. Ein Schiffchen von Platin-Iridium wurde besonders so hergestellt, daß es in den Kolben paßte und diente später zum Schmelzen des Lithiumchlorids. An einem Ende war ein kleiner Vorsprung mit einem Loch, durch den ein Platindraht ging, der zum Hineinbringen des Schiffchens in den Kolben diente.

Die Schmelzung und Wägung von Lithiumchlorid ist bereits im I. Teil dieser Mitteilung beschrieben worden, so daß nur darauf zu verweisen ist. Das Schiffchen mit dem geschmolzenen und sorgfältig gewogenen Chlorid wurde vorsichtig in den Hals des Verdampfungskolbens gebracht, indem man eben vorher einige Kubikzentimeter reinstes Wasser direkt aus dem Destillierapparat hatte einlaufen lassen. Der Kolben mit dem in seinem Hals aufgehängten Schiffchen wurde auf einen elektrischen Heizer gesetzt, mit einer großen Glasglocke bedeckt und über Nacht warm gehalten. Der Wasserdampf kondensierte sich auf dem Chlorid, löste es, und die Lösung floß in die Kugel des Kolbens hinein. Wenn die Zeit knapp war, so wurde das Schiffchen direkt in das Wasser hineingelassen, wo der Inhalt sich in einigen Minuten löste, aber dies Verfahren erforderte mehr Wasser als das andere. In jedem Fall wurde das vollständige Auswaschen folgendermaßen ausgeführt: An einer Waschflasche war ein Glasrohr angebracht, das in einer Capillare endigte, die an ihrem Ende scharf im rechten Winkel gebogen und so kurz nach der Biegung abgeschnitten war, daß der ganze Winkel nur wenig dicker war als der übrige Teil der Capillare und zwischen dem Schiffchen und den Wänden der Flasche hindurchgeführt werden konnte. Durch diesen feinen horizontalen Wasserstrahl konnte das Schiffchen auf allen Seiten und im Innern ausgewaschen werden. Da die Waschflasche von Jenaer Glas war und das Wasser darin nur wenige Minuten blieb, konnte auf diesem Wege kein Alkali eingeführt werden.

Das Schiffchen wurde dann herausgehoben und sorgfältig in einem Becher gewaschen, worauf man die Waschwässer im Nephelometer auf Chlorid prüfte. Die gefundene Menge betrug nie mehr als einige Hundertstel Milligramm. Diese Korrektur wurde, wenn merklich, am Gewicht des Lithiumchlorids angebracht.

Ein kleiner Überschuss der reinsten Perchlorsäure, die vollständig in Quarz kondensiert und gesammelt war, wurde nun hinzu-

gefügt. Der Inhalt der Verdampfungskolben wurde sodann sorgfältig gemischt und die Flasche auf einen Träger von Platindraht in den elektrischen Ofen gesetzt. Dieser Ofen war besonders für diesen Zweck hergestellt, indem man einen Becher von 3 l Inhalt mit Widerstandsdraht bewickelte, und ein Fenster anbrachte, durch das der Kolben beobachtet werden konnte. Stopfen und Einleitungsrohr setzte man in den Kolben ein, und verband das letztere durch einen Schliff mit dem Apparat für feuchte Luft. Das Auslaßrohr, das durch ein Loch in der Seite des Ofens hindurchging, stand mit einer Wasserpumpe in Verbindung zur Entfernung saurer Dämpfe. Der Ofen war mit einem Glasdeckel versehen, der geeignete Löcher zum Durchtritt des Thermometers und des Einlaßrohres trug.

Die von einer Wasserpumpe gelieferte Luft wurde gereinigt, indem sie nacheinander durch Türme mit Kaliumhydroxydlösung und etwas Manganat und durch andere Türme mit einer 50%igen Lösung von Phosphorsäure, die mit etwas Permanganat versetzt war, hindurchging. So war die Luft von löslichen Verunreinigungen befreit.

Wenn man trockene Luft zu haben wünschte, liefs man den Strom weiter durch Röhren mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd und umsublimiertem Phosphorpentoxyd gehen. Wüschte man feuchte Luft zu benutzen, so ging sie durch eine elektrische geheizte Gaswaschflasche mit Wasser. Durch Drehen der richtigen Hähne konnte trockene oder feuchte Luft in den Verdampfungskolben gelassen werden. Um die Kondensation von Wasser in dem Rohr zu verhindern, war dieses mit Widerstandsdraht von der Flasche bis zur Verbindungsstelle mit dem Quarzkolben bewickelt, den man durch einen geeigneten Strom erhitze. Die Temperatur des Ofens mit der verdampfenden Perchloratlösung wurde an einem Thermometer abgelesen, dessen Kugel den Kolben in möglichster Nähe des geschmolzenen Salzes berührte.

Die Temperatur des Ofens wurde auf 130° gehalten, während trockene Luft durch den Kolben ging, bis ungefähr $\frac{2}{3}$ des Wassers verdampft waren; dann liefs man die Temperatur auf 150° steigen, bis der größte Teil der Salzsäure ausgetrieben war. In diesem Stadium liefs man feuchte Luft in den Kolben eintreten, worauf bald Perchlorsäure fortging. Nach mehreren Stunden bei 160° wurde nichts mehr abgegeben; bei 180° wurde noch eine Kleinigkeit ausgetrieben und von hier an steigerte man die Temperatur langsam auf 250°. Das Salz war dann neutral, aber noch nicht ganz wasserfrei. Um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, wurde

es wenigstens 5 Stunden auf $280-300^{\circ}$ in trockener Luft erhitzt; weiteres Erhitzen bedingte keine Änderung des Gewichtes mehr. Die ganze Operation nahm gewöhnlich 3 Tage in Anspruch. Das Perchlorat liefs man im trockenen Luftstrom abkühlen, bis Krystalle zu erscheinen begannen. Sodann erwärmte man es auf den Schmelzpunkt (236°) und liefs sehr langsam abkühlen, so dafs zu heftiges Festwerden vermieden wurde. Es war ganz krystallinisch und durchsichtig. Die Glaskappen wurden dann auf die Röhren aufgesetzt und der Kolben schnell in den Exsiccator gebracht, der eine hinreichend lange Zeit neben der Wage in einem Raum von beinahe konstanter Temperatur stehen blieb. Die Möglichkeit, dafs festes Material, das gewogen werden sollte, mit dem entweichenden Gas und Dampf bei der Verdampfung fortgerissen wurde, ist gebührend berücksichtigt worden. Die bereits mit Silbernitrat ausgeführten Versuche machen es unwahrscheinlich, dafs dies der Fall war. Die Verdampfungsmethode scheint in der Tat quantitativ zu sein. Nichtsdestoweniger, obwohl kein mechanischer Verlust erkennbar ist, liegt die Möglichkeit vor, dafs Spuren von Lithiumperchlorat in Dampfform mit der entweichenden Perchlorsäure oder dem Wasser bei hoher Temperatur fortgeführt werden. Wenn dies auch nicht sehr wahrscheinlich war, so mußte die Möglichkeit doch geprüft werden, und dies fand in der Weise statt, dafs man der geschmolzenen und bereits gewogenen Substanz Perchlorsäure und Wasser zusetzte und dann das Eindampfen, Schmelzen und Wägen wiederholte. Die Deutung der Versuche ist etwas schwierig dadurch, dafs das wirkliche Gewicht von Perchlorat niemals mit vollkommener Genauigkeit festgestellt werden kann, bevor man weifs, welche Mengen Chlorid und Chlorat sich während der Schmelzung gebildet haben. Selten waren diese Verunreinigungen ganz abwesend. Nichtsdestoweniger ist die folgende Probe ziemlich zufriedenstellend.

Eine neutrale Lösung von fast 14 g reinem Lithiumperchlorat wurde nach verschiedenen vorläufigen Versuchen zur Auffindung der besten Temperaturverhältnisse für die Verdampfung mit wenigen Tropfen Perchlorsäure behandelt und die Säure bei 165° mehrere Stunden lang verdampft, bis die Masse fest wurde. Sodann steigerte man die Temperatur auf 200° und hielt sie hier so lange, bis die teilweise geschmolzene Masse wieder fest geworden war, worauf man auf 245° steigerte, und hier etwas weniger als 2 Stunden hielt; sodann erhöhte man die Temperatur noch einmal auf 280° , hielt sie in dieser Höhe 5 Stunden lang und liefs sie schliesslich 3 Stunden

weiter bei 300° . Nach Anbringung der Vakuumkorrektur fand sich, daß das Lithiumperchlorat 13.92425 wog. Es wurde dann noch 5 Stunden auf 300° erhitzt, wobei es 0.00025 g verlor. Dieser Verlust war auf eine Abgabe von Sauerstoff zurückzuführen, wie sich aus der Tatsache zeigte, daß bei Zusatz von verdünnter Perchlorsäure eine schwach gelbe Lösung entstand. Diese wurde wieder schnell bei 210° eingedampft. Man steigerte die Temperatur sodann langsam auf 240° und hielt sie hier, bis die überschüssige Säure ausgetrieben war, worauf man noch 3 Stunden auf 300° erhitzte. Das Gewicht war nun 13.92419 oder nur 0.00006 geringer als das erste Gewicht. Da die Erhitzungsdauer nur kurz gewesen war, so wurde sie bei 300° um weitere 4 Stunden verlängert, worauf das Gewicht sich zu 13.92416 ergab, was im wesentlichen mit dem vorhergehenden übereinstimmt. Beim Auflösen in sehr verdünnter Perchlorsäure war keine Spur einer Gelbfärbung zu beobachten, woraus hervorging, daß die Substanz diesmal sich nicht stark zersetzt hatte. Um aber die Angelegenheit nochmals der Prüfung zu unterziehen, wurde das geschmolzene Salz wieder in verdünnter Perchlorsäure gelöst.

Wasser und Perchlorsäure vertrieb man wie vorher und das verbleibende Salz trocknete man $3\frac{1}{2}$ Stunden bei 300° . Diesmal hatte das Gewicht sich wieder nur um $\frac{1}{30}$ mg verändert, nämlich auf 13.92413 g. Beim Auflösen in verdünnter Säure konnte keine Spur einer Gelbfärbung wahrgenommen werden. So stieg der gesamte Verlust bei zwei Verdampfungen nur auf 0.00012 g oder im Mittel auf ungefähr $\frac{1}{20}$ mg für jede Verdampfung. Dieser kleine Verlust kann vernachlässigt werden, da er nur ein Teil auf 200 000 Teile vom Gewicht des fraglichen Materiales ausmacht und selbst dies kann vielleicht durch nichts anderes verursacht sein, als durch einen etwas größeren Sauerstoffverlust vor der letzten Wägung als vor der ersten. Ein Zufall verhinderte die Bestimmung der Chloridmenge in der letzten Probe. Bei den sorgfältig zu Ende geführten Bestimmungen aus der Endtabelle wechselte der Sauerstoffverlust von 0.00009 g bis 0.00078 g oder im Mittel betrug er etwa 0.0004 g. Dies ist beträchtlich mehr als die Abweichung zwischen den oben gegebenen Gewichten und deswegen ist klar, daß die oben festgestellte Übereinstimmung so gut wie nur möglich ist; sie zeigt, daß keine merkliche Materialmenge bei der Verdampfung mit dem Strom von Dampf und Luft fortgeführt wird.

Die Wägung von Lithiumperchlorat.

Während vollkommen neutrales Lithiumperchlorat an Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit nicht im geringsten zerfließlich ist, erlangt es diese Eigenschaft durch die Gegenwart einer sehr geringen Säuremenge. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft ist das reine Salz noch offenbar trocken. Nichtsdestoweniger wurde grösse Sorgfalt darauf verwandt, den Inhalt der Verdampfungsflaschen nicht der Luft auszusetzen. Die eingeschliffenen Stopfen des Kolbens wurden immer verschlossen gehalten, und obwohl sie nicht so dicht waren, wie die auf den Wägefläschchen für Lithiumchlorid, so waren sie doch offenbar für diesen Zweck ausreichend.

Um das scheinbare Gewicht des Lithiumperchlorats auf das Vakuum reduzieren zu können, bestimmte man die Dichte aus dem Gewicht des durch eine bekannte Salzmenge verdrängten Toluols. Das Toluol war über Natrium getrocknet und dann destilliert worden. Seine Dichte bei 25° bezogen auf Wasser von 4° ergab sich zu 0.8617. Reines Lithiumperchlorat wurde in einem Quarztiegel in einem Strom trockener Luft geschmolzen, in grobe Stücke zerbrochen und in ein OSTWALDSches Pyknometer gebracht, das für die Aufnahme von festen Stoffen eingerichtet war. Grösse Sorgfalt wurde darauf verwandt, alle Luftblasen zu entfernen, indem man in einem Vakuum schüttelte. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle 5.
Dichte von Lithiumperchlorat.

Gew. von LiClO_4 im Vakuum, g	Gewicht des verdrängten Toluols	Dichte von LiClO_4 , 25°/4°
5.2866	1.8757	2.4285
5.2866	1.8760	2.4283

Der mittlere Wert ist 2.428 und nimmt man die Dichte der Gewichte zu 8.3 an, so war eine Korrektion von 0.0003501 g für jedes scheinbare Gramm Lithiumperchlorat zu addieren.

Die Wägung des Verdampfungskolbens mit seinem Gegengewicht hat ziemlich viel Schwierigkeiten verursacht. Während der ersten Minuten auf der Wage verlor der Kolben etwas an Gewicht und zwar häufig bis 0.20 mg; aber schliesslich wurde das Gewicht konstant. Da beide Flaschen dies Verhalten zeigten, so war es nicht gefährlich, da nur relative Konstanz gegeneinander erforder-

lich war. Nachdem man gewartet hatte, bis Konstanz erreicht war, blieb das Gewicht des Kolbens, das man erhielt, wenn man ihn das zweite Mal auf die Wage brachte, gewöhnlich innerhalb weniger Hundertstel eines Milligrammes mit dem ersten übereinstimmend. Die anfängliche Unregelmäßigkeit mag vielleicht auf absorbierte Feuchtigkeit zurückzuführen sein, war aber wahrscheinlicher durch geringe Temperaturveränderungen bedingt; denn bei einem so grossen Gefäß konnte bereits ein halber Grad diesen Unterschied hervorrufen. Deswegen sollte die Temperatur des Wagegehäuses und der Kolben nicht merklich während der Wägungen sich ändern. Je näher diese Bedingung realisiert war, um so genauer war das Resultat. Eine grosse Glasscheibe wurde zwischen den Beobachter und die Wage gestellt, um zu verhindern, daß die Körperwärme diese erreichte.

Verunreinigungen im geschmolzenen Perchlorat.

Es konnten nur vier Verunreinigungen in dem Salz vorhanden sein, vorausgesetzt, daß das Lithiumchlorid, die Perchlorsäure und das Wasser rein waren, und daß die Gefäße nicht angegriffen wurden; diese Verunreinigungen waren Chlorid, Chlorat, Hydroxyd und Wasser. Die Prüfungen auf diese Stoffe werden der Reihe nach besprochen werden.

Nach der Wägung des Kolbens wurde der Inhalt in 0.1 l Wasser gelöst und das in 25 Millilitern enthaltene Chlorid im Nephelometer bestimmt. Die Menge war immer gering, gewöhnlich kleiner als 0.002% und die entsprechende Korrektion betrug im Mittel ungefähr 0.4 mg auf 14.3 g Perchlorat. Die folgende Tabelle enthält eine Aufstellung der bei allen Endversuchen gefundenen Chloridmengen und eine Korrektion, die an dem Endgewicht des Lithiumchlorats, welches diese Verunreinigungen enthielt, angebracht wurde, um den Sauerstoffverlust zu berücksichtigen. Offenbar müssen für je 0.425 mg gefundenes Lithiumchlorid 0.64 mg Sauerstoff verloren sein, da diese Mengen im Verhältnis der Verbindungsgewichte stehen. Bei der letzten Bestimmung, wo über 22 g Perchlorat in Anwendung kamen, war die Korrektion so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden konnte und nur in ein oder zwei Fällen, wo die Erhitzung wahrscheinlich etwas zu schnell stattgefunden hatte, stieg die gesamte Korrektion auf eine nicht zu vernachlässigende Gröfse.

Spuren von Chlorat waren immer wahrscheinlich neben dem Chlorid vorhanden, und da die Menge sehr gering war, so bestimmte

man sie am besten nach Reduktion mit einer reinen Schwefeldioxyd-lösung im Nephelometer. Dies gab das Gesamtchlorid, während die Chloratmenge erhalten wurde, durch Abziehen der vorher als Chlorid gefundenen Menge. Die Korrektur für Chlorat war gewöhnlich ganz zu vernachlässigen; wir bestimmten sie in 4 Fällen bei den Analysen 1, 2, 7, 11. Nur in dem letzten Falle, wo die gefundene Lithiumchloridmenge ungewöhnlich groß war, betrug die notwendige Korrektur $\frac{1}{20}$ mg; gewöhnlich war sie geringer als $\frac{1}{30}$. In der Regel wuchs mit zunehmender Chloridmenge auch die Menge des Chlorats, obwohl die Proportionalität nicht genau war. Weil $\frac{1}{20}$ mg nur ein Teil im 300000 vom Gewicht des Perchlorats bei Versuch 11 betrug, und die vorhandene Menge über diesen Bruchteil in keinem der anderen Fälle hinausging, könnte die Korrektur ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden.

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Gew. des gefundenen LiCl in mg	Korrektur am Gewicht von LiClO ₄ in mg
7	0.13	+0.20
8	0.50	+0.75
9	0.16	+0.24
10	0.21	+0.32
11	0.52	+0.78
12	0.06	+0.09

Die Bildung von Alkali wurde niemals beobachtet, da die Lösung von Perchlorat immer vollkommen neutral gegen Indikatoren war. Selbst wenn das Salz vollkommen in Chlorid zersetzt ist, bildet sich nur wenig Oxyd oder Hydroxyd und bei den hier erhaltenen Proben, wo nur überhaupt spurenweise Zersetzung auftrat, muß die Alkalimenge außerordentlich klein gewesen sein.

Obwohl es wahrscheinlich erschien, daß das unter diesen Bedingungen getrocknete Salz vollkommen wasserfrei war, könnte dieser Schluß nur durch vollständige Zersetzung bewiesen werden, wie in der entsprechenden Arbeit von RICHARDS und FORBES über Silbernitrat. Mangel an Zeit hat bisher die Ausführung dieser letzten Prüfung verhindert, aber ein Vergleich unserer Untersuchung mit den Resultaten dieser Autoren zeigt, daß die Wassermenge sehr klein gewesen sein muß, wenn überhaupt etwas vorhanden war. Sie fanden sicher nicht über 0.001% in dem bei 210° eine Stunde lang ge-

trockneten Silbernitrat, während das Lithiumperchlorat 4—5 Stunden bei 300° in vollkommen trockener Luft erhitzt worden war. Die Korrektur für 0.001% Wasser im Perchlorat würde das Atomgewicht des Silbers nur um 0.002 erhöhen.

Wertvolle Belehrung über die wahrscheinliche Abwesenheit von Wasser in dem Salze, die die angeführten Analogieschlüsse stützen konnte, wurde tatsächlich in vier Fällen erhalten. Im Verlauf der Analyse 8 wurde das Lithiumperchlorat zuerst 4 Stunden bei 280° erhitzt. Eine weitere dreistündige Erhitzung auf dieselbe Temperatur bedingte einen weiteren Verlust von nur 0.19 mg oder 0.002%. Dieser Verlust, der viel geringer ist als die Sauerstoffabgabe der Substanz mag vollständig auf beginnende Zersetzung zurückzuführen sein. In jedem Falle kann man auch unter der Annahme, daß der Verlust auf Wasser zurückzuführen ist, wohl mit Recht schließen, daß bei weiterem Erhitzen kaum mehr als noch 0.1 mg ausgetrieben werden könnte. Dieser Schluss wird später bestätigt werden. Beim neunten Versuch wurde die Substanz 6 Stunden auf 252° in trockener Luft erhitzt, eine Temperatur, bei der das Wasser ohne Zweifel viel weniger schnell entfernt wird. Zweieinhalbstündiges weiteres Erhitzen bei einer um 30° höheren Temperatur verursachte noch eine Gewichtsabnahme von 0,2 mg und bei weiterem dreistündigen Erhitzen auf dieselbe Temperatur fand nur noch ein Verlust von etwas mehr als 0,1 mg statt. So wurden nur 0.003% vom Gewicht des bei 252° getrockneten Salzes bei längerem Erhitzen auf 285° verloren. Selbst dieser Verlust kann hauptsächlich auf Sauerstoff zurückzuführen sein, von dem 0.24 mg fehlten, da 0.16 mg Lithiumchlorid vorhanden waren.

Bei Versuch 11 und 12 wurden höhere Temperaturen gebraucht. Nach 4½ stündigem Trocknen bei 290—300° wog das Lithiumchlorid bei diesem Versuch 17.84843 g und nach weiterem dreistündigen Trocknen in reiner trockener Luft bei 300° wog es 17.84842, was einem Verlust von nur 0,01 mg entspricht. Es schien unwahrscheinlich, daß weiteres Erhitzen bei dieser Temperatur noch einen Gewichtsverlust verursachen würde. Der letzte Versuch Nr. 12 war der bündigste. Das zuerst 5 Stunden lang bei 280° getrocknete Salz wog 22.58271 g. Nach dreistündigem Erhitzen auf 280°, dreistündigem Erhitzen auf 300° und weiterem Erhitzen auf 310° für wenige Minuten wog die Probe 22.58275 g, was einer kleinen Zunahme entspricht, die aber nicht über einen möglichen Wägefehler hinausgeht. Weiteres einständiges Erhitzen auf 300° verursachte eine entgegengesetzte Än-

derung von nur $\frac{1}{30}$ mg in diesem Salz. Das als richtig angenommene Gewicht war 22.58273, und man kann kaum glauben, daß diese Substanz noch eine merkliche Menge Wasser enthielt. Diese Wägungen zeigten nicht nur die wahrscheinliche Abwesenheit von Wasser, sondern auch die auffällige Stabilität des Salzes.

Die vier Verunreinigungen, die möglicherweise aus den benutzten reinen Materialien stammen können, sind nunmehr im einzelnen besprochen. Es bleibt noch übrig, die Verunreinigungen zu betrachten, die aus den benutzten Gefäßen und aus den mit den geschmolzenen Materialien in Berührung stehenden Gasen aufgenommen sein können.

Das Lithiumchlorid, das den Ausgangspunkt der Bestimmung bildete, wurde in einem Platinschiffchen geschmolzen. Bei den meisten Versuchen wog man dieses vor und nach dem Schmelzen und fand gewöhnlich nur einen kleinen Verlust. Dieser betrug z. B. bei Versuch 7 0.02 mg, bei Versuch 8 0.05 mg und bei Versuch 9 und 10 zusammen nur 0.01 mg. Es war also bei 4 Versuchen, bei denen über 18 g Lithiumchlorid geschmolzen waren, der gesamte Gewichtsverlust nur 0.08 mg oder 0.0004% vom Gewicht des Lithiumchlorids. Andererseits verlor beim letzten Versuch Nr. 12, der im übrigen der beste von allen war, das Schiffchen viel mehr an Gewicht, weil in diesem Falle ein neues Schiffchen benutzt worden war, um die ungewöhnlich große Materialmenge zu verarbeiten. Die Abnahme betrug hier 0.3 mg. Man hatte allen Grund, zu glauben, weil in den anderen Fällen das Platin nicht angegriffen war, daß dieser ungewöhnlich hohe Verlust, der 0.003% vom Lithiumchlorid betrug, wenigstens z. T. darauf zurückzuführen war, daß sich Eisen aus dem Schiffchen während des Schmelzens bei hoher Temperatur in Chlorwasserstoff verflüchtigt hatte. Das Schiffchen war allerdings vorher durch Behandlung mit Ammoniumchlorid bei hoher Temperatur gereinigt worden, aber offenbar war diese Reinigung unvollständig gewesen. Das mittlere Gewicht des Schiffchens wurde als das richtige angenommen. Selbst der größte Fehler, der aus dieser Wahl entstehen konnte, belief sich nur auf 1 Teil in 60000 Teilen vom Gewicht des Lithiumchlorids, eine Größe, die oft die Grenze der Genauigkeit bei Experimentaluntersuchungen dieser Art darzustellen scheint. Im ganzen ergibt sich, daß die Schiffchen nicht so stark angegriffen wurden, daß ein konstanter wesentlicher Fehler dadurch in diese Versuchsreihe hineinkommen konnte.

Betrachtet man nun die Quarzkolben, also die einzigen anderen Gefäße, die bei diesen Versuchen zur Verwendung kamen, so war leicht zu zeigen, daß sie bei den Versuchen nicht merklich angegriffen wurden. In 3 Fällen, wo kein Nachschleifen der Schiffe oder Änderungen im Taragewicht notwendig waren, fand man nacheinander die folgenden Taragewichte der Verdampfungskolben: Versuch 8: 0.00106, Versuch 9: 0.00103, Versuch 10: 0.00104. Dies beweist praktisch, daß die Kolben durch das saure Lithiumchlorat bei 300° nicht merklich angegriffen waren. Es ist natürlich möglich, daß die Kolben aus der geschmolzenen Masse eine Lithiummenge aufnahmen, die der gelösten Kieselsäure äquivalent ist. Aber dies ist unwahrscheinlich, da die Kolben heute, nach allen Bestimmungen, ebenso klar und durchsichtig erscheinen, wie vor der Benutzung.

Weder Natriumchlorid, noch Silberchlorid, noch Silbernitrat nehmen nach früheren Untersuchungen¹ merkliche Mengen von Sauerstoff oder Stickstoff oder Argon auf, und da Luft und Stickstoff, die bei diesen Versuchen über Lithiumchlorid und Lithiumperchlorat geleitet wurden, von anderen Gasen frei waren, so darf man schließen, daß auch diese Salze kein gelöstes Gas enthalten. Die Abwesenheit von Chlorwasserstoff in dem Lithiumchlorid, das in diesem Gas geschmolzen und sodann in geschmolzenem Zustande noch im reinen Stickstoff erhitzt war, wurde durch vollständige Neutralität des gelösten Produktes bewiesen.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß Lithiumchlorid und Lithiumperchlorat bei diesen Versuchen in einem solchen Grade der Reinheit erhalten wurden, wie bei dem gegenwärtigen Stand von Arbeiten dieser Art möglich ist, und daß deswegen die auf die quantitativen Resultate basierten Schlüsse keinen anderen nachstehen.

Es folgt hier eine Tabelle der 4 vorläufigen Versuche, die mit zufriedenstellendem Erfolg zu Ende geführt wurden. Der dritte und sechste Versuch der vorläufigen Reihe waren durch bekannte Experimentalfehler, die auf mangelnde Erfahrung über die Operationen beruhten entstellt. Für diese Resultate kann man keine große Genauigkeit beanspruchen; aber sie zeigen doch, daß das Verfahren mit Genauigkeit durchgeführt werden kann, und sie lieferten wertvolle Übung, die zur Ausführung der sechs folgenden

¹ RICHARDS u. WELLS, Publ. Carnegie Inst. Washington 28 (1905), 55. 60.
— RICHARDS und FORBES, Ebend. 69 (1907), 55.

Endversuche notwendig war. Das bei diesen vorläufigen Versuchen benutzte Lithiumchlorid war nicht völlig rein. Es war von derselben Qualität wie das bei den vorläufigen Versuchen der anderen Reihen benutzte. Bei der Berechnung der beiden letzten Spalten der untenstehenden Tabelle wurden für das Verhältnis $\text{LiCl}:\text{Ag}$ die Werte gewählt, die den dazu gehörigen Proben des jeweilig benutzten etwas unreinen Lithiumchlorids entsprachen, nämlich 0.39298 für die Versuche 1 und 2 und 0.39304 für die Versuche 4 und 5. Hierdurch wurde ein großer Teil der Fehler, die auf die Verunreinigungen des Lithiumchlorids zurückzuführen sind, ausgeschaltet.

Tabelle 7.

Verhältnis von Sauerstoff zu Silber $\text{O}_4:\text{Ag}$.

Vorläufige Reihe.

Nr. des Versuches	Probe des Salzes	Gew. des ge- schmolz. LiCl im Vakuum	Gew. des ge- schmolzenen LiClO_4 im Vakuum	$\frac{4\text{O}}{\text{LiCl}}$	$\frac{4\text{O}}{\text{Ag}}$	Atom- gewicht von Ag
1	O	4.24171	10.64596	1.50983	0.59333	107.87
2	O	5.09073	12.77683	1.50982	0.59333	107.87
3	D	4.03587	10.12750	1.50957	0.59324	107.88
4	D	5.19638	13.04021	1.70948	0.59329	107.87
				1.50962	0.59330	107.872

Diese vorläufigen Versuche führen also zu einem Atomgewicht des Silbers, das nicht weit entfernt ist von 107.872. Es ist von Interesse, festzustellen, daß bei Anwendung von STAS' Wert für die Beziehung von Lithiumchlorid zu Silber bei der Berechnung dieser Resultate das Atomgewicht des Silbers 107.70 erhalten würde. Diese Zahl ist im Hinblick auf die auf anderem Wege erzielten Resultate ganz unmöglich und hebt den schweren Fehler, der ohne Zweifel in STAS' Arbeit über Lithiumchlorid enthalten ist, nachdrücklich hervor.

Nachdem uns diese vorläufigen Versuche eine ausreichende Vorbereitung für die Ausführung einer genauen Versuchsreihe verschafft hatten, wurden 6 Synthesen ausgeführt, die zu den folgenden Resultaten führten. Das bei diesen Bestimmungen benutzte Lithiumchlorid war das Präparat C, das schon bei der früheren Untersuchung zum Vergleich mit Silber Verwendung gefunden hatte. Der Vorteil, das gleiche Material bei 2 Versuchsreihen zu ver-

wenden, ist bereits betont worden. Es wurden alle Vorsichtsmafsregeln eingehalten, und wenn wir auch fühlen, dafs wir mit der bei diesen Versuchen erworbenen Erfahrung eine noch übereinstimmendere Reihe ausführen könnten, besonders wenn etwas gröfsere Materialmengen zur Verwendung kämen, so ist doch klar, dafs dieser Grad von Genauigkeit nicht leicht übertroffen werden kann.

Die folgende Tabelle erklärt sich selbst. Das angegebene Gewicht von Lithiumperchlorat erhielt man in jedem Falle, indem man zu dem auf das Vakuum korrigierten tatsächlichen Gewichte die Korrekturen für Chlorid, die in der letzten Spalte der Tabelle S. 280 gegeben sind, sowie die verschwindend kleinen Korrekturen für Chlorat, die nachher mitgeteilt werden, addierte. Bei Berechnung der Werte in der letzten und vorletzten Spalte ist das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber zu 0.392997:1, das am Schlufs von Teil I festgestellt ist, verwendet. Kein Versuch wurde verworfen.

Tabelle 8.

Verhältnis von Sauerstoff zu Silber $O_4:Ag$.

Endreihe.

Nr. des Versuches	Gew. des geschmolz. LiCl im Vakuum	Korr. Gew. des geschmolzenen $LiClO_4$ im Vakuum	$\frac{4O}{LiCl}$	$\frac{4O}{Ag}$	Atomgewicht von Ag
7	5.09744	12.79265	1.50962	0.593276	107.876
8	4.20534	10.55416	1.50970	0.593307	107.870
9	4.54205	11.39912	1.50769	0.593302	107.871
10	4.45070	11.17008	1.50974	0.593323	107.867
11	7.11167	17.84842	1.50974	0.593323	107.867
12	8.99846	22.58273	1.50962	0.593276	107.876
Summa: 34.40566		86.34716 Mittel	1.50968	0.593301	107.871

Nach dieser Reihe von Zahlen ist das Atomgewicht von Silber 107.871, wenn Sauerstoff gleich 16.000 gesetzt und das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber gleich 0.392997:1 angenommen wird. Eine Änderung von 4 Einheiten in der sechsten Dezimalstelle dieses letzten Verhältnisses würde eine Änderung von nur 0.001 im Atomgewicht des Silbers bedingen. Es scheint kein Zweifel darüber möglich zu sein, dafs das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber keinen gröfseren Fehler aufweist als diesen und dafs demnach das aus diesen Resultaten abgeleitete Atomgewicht des Silbers frei ist

von dem Fehler, der durch die im I. Teil der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche bedingt würde. Der wahrscheinliche Fehler im Endresultat 107.871, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate ist 0.003. Die einzige Möglichkeit einer ernsthaften Unsicherheit scheint in dem Zurückbleiben von Wasser im geschmolzenen Lithiumperchlorat zu liegen. Hierdurch würde offenbar das Atomgewicht des Silbers niedriger erscheinen als es ist. Demnach sind wir geneigt, zu glauben, daß der Wert 107.871 die untere Grenze darstellt. Die letzte mit der größten Materialmenge ausgeführte Analyse, bei der auch die geringste Zersetzung auftrat, war wahrscheinlich die beste Bestimmung von allen, und es ist bemerkenswert, daß in diesem Fall der Wert etwas höher liegt als das Mittel. Für Silber = 107.871 wird Lithium 6.939 und für Silber = 107.88 erhält man im wesentlichen denselben Wert. Chlor wird durch diesen Unterschied beim Silber etwas mehr beeinflusst, indem es von 35.457 auf 35.454 sinkt.

Weitere Bestimmungen, wie die zuletzt angeführten, und andere Versuche, bei denen die Gegenwart von Wasser in der gewogenen Substanz festgestellt wird, wie es RICHARDS und FORBES beim Silbernitrat getan haben, sind notwendig, um die dritte Dezimale im Atomgewicht von Silber und Chlor mit Sicherheit feststellen zu können, aber die vorliegende Untersuchung scheint ohne Frage zu zeigen, daß die von STAS für Silber und Lithium vorgeschlagenen Atomgewichte viel zu hoch waren, und daß die von vielen Chemikern neuerdings ausgesprochene Ansicht, das Atomgewicht des Silbers läge nicht weit von 107.88, durchaus gerechtfertigt ist.

Es ist wichtig, festzustellen, daß diese Untersuchung, zusammen mit der von RICHARDS und WELLS ausgeführten, für Chlor, Lithium und Silber — bezogen auf Sauerstoff — Resultate liefert, die von allen anderen Untersuchungen unabhängig sind. Daß diese Werte so eng mit anderen auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen übereinstimmen, gibt angenehme Gewißheit über den Genauigkeitsgrad, der jetzt erreichbar ist.

Zusammenfassung.

Diese Untersuchung bestand in einem sorgfältigen Studium von drei Verhältnissen, nämlich Lithiumchlorid zu Silberchlorid, Lithiumchlorid zu Silber und Lithiumchlorid zu Lithiumperchlorat. Aus den beiden letzten Verhältnissen wurde $O_4 : Ag$ berechnet, und man erhielt auf diesem ganz neuen Wege Werte für die Atomgewichte

von Silber, Lithium und Chlor. Im Verlaufe dieser Arbeit wurden neue Verfahren zur Reinigung von Lithiumsalzen vorgeschlagen, die besser sind als irgend welche früher bekannten. Lithiumchlorid wurde so geschmolzen, daß es gegen die empfindlichsten Indicatoren vollkommen neutral war. Es wurde durchaus wasserfrei gewogen. Auch die Darstellung der Perchlorsäure ist einer strengen Prüfung unterworfen worden, und dieser Stoff konnte in ungewöhnlicher Reinheit dargestellt werden. Die Schärfe des Endpunktes bei der zur Bestimmung des Verhältnisses von Silber und Chlor verwendeten Methode liefs sich sehr verbessern durch Abkühlen der Lösung auf 0°, wobei die Löslichkeit des Silberchlorids vermindert wird. Im übrigen wurden bei der Bestimmung von Chlor die in früheren Untersuchungen aus dem Harvardlaboratorium ausgearbeiteten Methoden angewendet. Ein neues genaues Verfahren zur Umwandlung von Lithiumchlorid in Lithiumperchlorat konnte vorgeschlagen und sorgfältig auf seine Fehlerquellen geprüft werden. 45.56877 g Lithiumchlorid gaben bei 7 Versuchen 154.0602 g Silberchlorid bei vollständiger Fällung. Bei einer anderen Reihe von 7 Versuchen, die von diesen zum Teil unabhängig waren, fand man, daß 46.63197 g Lithiumchlorid zur vollständigen Fällung 118.65894 g Silber erforderten. In einer weiteren, vollkommen unabhängigen Reihe von 6 Versuchen, bei der ein ähnliches Lithiumpräparat zur Verwendung kam, lieferten 34.40566 g von diesem Stoff 86.34716 g Lithiumperchlorat. Als Endresultat aller dieser Versuche ergibt sich, bezogen auf Sauerstoff gleich 16.000, das Atomgewicht von Lithium zu 6.939 und das Atomgewicht von Silber zu 107.871.

Cambridge, Mass., U. S. A., Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1910.

Studien über das Indium.

II. Abhandlung.

Von

A. THIEL und H. KOELSCH.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Vor einigen Jahren berichtete der eine von uns über Untersuchungen,¹ welche die Gewinnung reinen Indiums, die Bestimmung seines Atomgewichts mit modernen Hilfsmitteln, sowie das Studium seiner Verbindungen, von denen noch ein Teil unbekannt war, zum Gegenstande hatten. Diese Untersuchungen mußten damals aus äußeren Gründen abgebrochen werden und konnten auch zunächst nicht wieder aufgenommen werden. Wir geben nun im folgenden die Resultate wieder, welche neue Versuche² in der schon früher verfolgten Richtung geliefert haben.

Als Material dienten teils Überreste des schon früher zu den obengenannten Untersuchungen benutzten Metalles teils neue Quantitäten, die nach der früher beschriebenen Methode aus dem rohen DE HAËNSchen Produkte hergestellt wurden. Aus letzterem wurden 80—90% reines Indium gewonnen. Die hartnäckigsten Verunreinigungen, Cadmium und Eisen, wurden durch oftmalige Reinigung soweit entfernt, daß sie auf chemischem Wege nicht mehr nachweisbar waren. Ein geringer Gehalt an Platin mischt sich zuweilen bei der elektrolytischen Abscheidung dem Indium bei; doch ist dieser weniger störend, da er beim Auflösen des Metalles in verdünnten Säuren ungelöst zurückbleibt.

Es wurden nun zunächst einige Indiumverbindungen untersucht, deren Verhalten unter bestimmten Bedingungen noch einer Aufklärung bedurfte, und sodann wurden die noch nicht genügend bekannten Beziehungen des Indiums zu einigen anderen Elementen studiert.

¹ *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 280.

² Diese Versuche sind Gegenstand der Dissertation von H. KOELSCH: „Beiträge zur Kenntnis des Indiums“, Münster 1909.

Indiumoxyde.

Bei den früheren Versuchen war gefunden worden, daß das Indiums sesquioxyd In_2O_3 beim Erhitzen auf hohe Temperaturen deutliche Gewichtsabnahmen zeigt, die seine Eignung für die Zwecke einer Präzisionsanalyse (etwa zur Atomgewichtsbestimmung) in Frage stellen. Die dadurch bedingten Versuchsfehler lassen sich jedoch nahezu vollständig vermeiden, wenn man die damals ermittelte Maximaltemperatur von etwa 850° nicht überschreitet. Diese Temperatur hatte sich für die vollständige Umwandlung von Nitrat in Oxyd als zu niedrig herausgestellt; es wurde vermutet, daß bei diesem mäßigen Glühen Stickoxyde im Indiumoxyd zurückbleiben. Die beiden genannten, in ihrer Wirkung einander entgegengesetzten Einflüsse ließen die Resultate der Atomgewichtsbestimmungen nach der Methode Metall—Nitrat—Oxyd von zufälligen Kompensationen abhängig und darum nicht einwandfrei erscheinen.

Es ist in der Tat JULIUS MEYER¹ gelungen, durch Glühen eines aus Nitrat durch mäßiges Erhitzen gewonnenen Indiumoxyds unter vermindertem Drucke eine kleine Menge Gas zu erhalten (vermutlich in der Hauptsache Sauerstoff), das gelegentlich nach Stickoxyden roch, jedoch wegen seiner zu geringen Menge nicht analysiert werden konnte.

Es kam uns nun darauf an, festzustellen, ob unter Einhaltung einer Maximaltemperatur von etwa 850° sich wenigstens aus dem Hydroxyd reines Oxyd von der Zusammensetzung In_2O_3 gewinnen läßt, mithin die gebräuchliche Methode der Indiumbestimmung, als Sesquioxyd, genügend zuverlässig ist.

Wir gingen dabei vom Metall aus, das in Salpetersäure gelöst wurde. Mit Ammoniak in mäßigem Überschusse wurde dann das Hydroxyd gefällt, abfiltriert und mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser waren indiumfrei. Die Prüfung erfolgte mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung; wir halten diese Prüfungsmethode für die beste und sicherste. Filtriert wurde entweder durch einen gewöhnlichen Goochtiiegel oder einen Neubauertiiegel. Die Veraschung auf gewöhnlichem Filter ist wegen der Möglichkeit von Verlusten durch Bildung leichter flüchtigen Oxyduls zu verwerfen. Als Heizquelle wurde aus dem gleichen Grunde stets nur der elektrische Widerstandsofen (mit Platinfolie) benutzt, so daß

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 284.

die Erhitzung immer in reiner, von Verbrennungsgasen freier Luft stattfand.

Es wurde nun überall so verfahren, daß der Tiegel mit der Indiumverbindung in den noch kalten Ofen gestellt und dieser möglichst rasch auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde; die Erhitzung vollzog sich also allmählich (bei Erwärmung von Zimmertemperatur auf 850° in $1-1\frac{1}{2}$ Stunden). War die gewünschte Temperatur erreicht, so wurde bei dieser noch eine bestimmte Zeit erhitzt, der Tiegel dann sofort herausgenommen und nach Aufhören des sichtbaren Glühens zum Abkühlen in den Exsiccator gestellt. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger solcher Versuche mitgeteilt. Unter „Glühdauer“ ist überall diejenige Zeit zu verstehen, während deren der Tiegel auf der beigeschriebenen Temperatur gehalten wurde (also ausschließlich der zum Anheizen notwendigen Zeit).

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Versuchs-Nr.	Temp. C $^{\circ}$	Glühdauer Minuten	Angewandt Metall, g	Oxyd (In_2O_3) theor., g	Oxyd gef. g
1 (G.)	800—850	75	0.2014	0.2435	0.2440
	850—900	60			0.2435
	850	60			0.2436
2 (G.)	850	15	0.2866	0.3465	0.3474
	850	30			0.3466
	850	30			0.3464
3 (N.)	850	20	0.1936	0.2341	0.2342
	850—900	25			0.2343
4 (N.)	850	10	0.1040	0.1257	0.1257
	850	30			0.1256

(G.) = Goochtiegel; (N.) = Neubauertiegel.

Die in Spalte 5 enthaltenen theoretischen Werte für das Gewicht des Oxyds sind auf der Grundlage $\text{In} = 114.8$ berechnet.

Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, läßt sich das Indium mit einer bei den gewöhnlichen analytischen Verfahren verlangten Genauigkeit von etwa $\pm 0.1-0.2$ mg quantitativ bestimmen, wenn man sich an die oben angegebene Behandlungsweise hält, also insbesondere mit dem Filtertiegel arbeitet und im elektrischen Ofen allmählich auf $850-900^{\circ}$ erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt Gewichtskonstanz im gewöhnlichen Goochtiegel nach etwa 45 Minuten

im Neubauertiegel schon nach 10—20 Minuten ein (bei Mengen bis zu etwa 0.3 g Oxyd).

Bei rascher Erhitzung des nur getrockneten Hydroxyds durch Hineinstellen des Tiegels in den vorher auf die betreffende Temperatur erhitzten Ofen wurde eine Gewichtsabnahme bis unter den für reines In_2O_3 zu erwartenden Wert beobachtet; doch sind die Versuche über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen.

Glüht man Hydroxyd, das aus stark mit Ammoniumnitrat versetzter Lösung gefällt und nicht weiter ausgewaschen wurde, also merkliche Mengen des Salzes adsorbiert enthält, unter den oben genannten Bedingungen, so nähert sich das Gewicht des Oxyds viel langsamer dem theoretischen Werte, bleibt auch manchmal dauernd einige Zehntelmilligramme höher. Auch hier dürfte es sich um adsorbierte gasförmige Produkte handeln. MEYER fand,¹ daß in solchem Falle die Verunreinigungen durch stärkeres Erhitzen² leichter ausgetrieben werden, als beim Glühen von Indiumnitrat. Eine bestimmte Beziehung zwischen der Konzentration des Ammoniumnitrats in der Mutterlauge und dem Übergewicht haben wir nicht finden können. Jedenfalls dürfte es sich empfehlen, zu große Mengen von Ammoniumsalzen bei der quantitativen Bestimmung des Indiums nach der Oxydmethode zu vermeiden.

Bei einer weiteren Versuchsreihe, die zur Prüfung der Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Indiums als Sesquioxid unter wechselnden Bedingungen dienen sollte, wurde von stark geglühtem Indiumoxyd ausgegangen, das durch das Erhitzen auf höhere Temperaturen (1000—1200°) nach der bisher geltenden Anschauung ja sicherlich an Reinheit nur hätte gewinnen können. Dieses Material ist auch anderweitig schon mehrfach als Ausgangsmaterial für quantitative Bestimmungen benutzt worden. Wir erhielten hier sehr überraschende Resultate. Trotz peinlichster Beobachtung der oben angegebenen, als günstig ermittelten Versuchsbedingungen wollte es nicht gelingen, nach dem Lösen des Oxyds in Säure, Fällen mit Ammoniak und Glühen eine der angewandten gleiche Menge Oxyd zu erhalten. Das Endprodukt wog vielmehr in allen Fällen mehr als das Ausgangsprodukt; die Differenz betrug, wenn das angewandte Oxyd 2 Stunden lang auf 1000° erhitzt worden war, zwischen 0.5 und 1.3%.³ Die Beschaffenheit des Endproduktes

¹ *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 285.

² Das kommt natürlich, für die quantitative Bestimmung nicht in Frage.

³ In einem Falle wurde etwas Oxyd im Iridiumtiegel 50 Minuten lang

konnte an dieser merkwürdigen Erscheinung nicht schuld sein, da Arbeiten mit bedecktem und unbedecktem Tiegel, Abkühlen in Kohlendioxyd und in Luft und sonstige Variationen der Behandlungsweise ohne Einfluß waren, vor allen Dingen aber die Versuche, bei denen von Metall ausgegangen wurde (diese wurden übrigens z. T. erst angestellt, als die Versuche mit Oxyd wider Erwarten fehl-schlugen), Oxyd in nahezu theoretischer Menge lieferten. Erst wenn man das durch Fällung erhaltene Oxyd seinerseits auf 1000° erhitze, näherte sich sein Gewicht dem des Ausgangsproduktes.

In der Tabelle 2 sind einige Versuchsdaten zusammengestellt.

Für die Glühdauer und die Zeichen (G.) und (N.) gilt dasselbe wie in Tabelle 1.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5
Versuchs-Nr.	Temp. C°	Glühdauer Minuten	2 Std. bei 1000° geglühtes Oxyd angew., g	Oxyd gefunden g
1 (N.)	850	10	0.2559	0.2588
	880	20		0.2580
	880	5		0.2580
	880	10		0.2583
2 (G.)	850	30	0.2120	0.2132
	850	20		0.2134
3 (G.)	850	20	0.2366	0.2382
	850	20		0.2377
	850	10		0.2379
	800	15		0.2934
4 (N.)	850	20	0.2892	0.2930
	850	20		0.2929
	850	30		0.2930
	1000	30		0.2907
	1000	30		0.2900

Die Werte der Spalte 5 zeigen, daß überall bedeutend mehr Oxyd gefunden wurde, als angewandt worden war; die beiden letzten Werte lassen die Annäherung an den Ausgangswert erkennen, die bei stärkerem Erhitzen eintritt.

auf etwa 1800° erhitzt; das Gewicht betrug dann 0.2126 g. Nach dem Lösen und Fällen resultierte ein Oxyd, das 0.2169 g wog. Berechnet man daraus den Indiumgehalt des stark geglühten Präparates, so findet man 85.22 %, während Ind_2O_3 82.71 % enthalten soll, also 2.51 % Indium zuviel.

Die geringen Gewichtsvermehrungen bei nochmaligem Glühen sind wohl in der merklichen Hygroskopizität namentlich des schwach geglühten Oxyds begründet, welche auch die Verwendung von Wäagegläsern beim Wägen notwendig macht. Hierauf wurde ja bereits in der früheren Mitteilung hingewiesen.

Nach diesen Beobachtungen konnten die Differenzen zwischen dem Gewicht des Ausgangs- und des Endproduktes nur durch die Beschaffenheit des ersteren, des auf 1000° erhitzten Oxyds, verursacht werden.

Den zweifellosen Beweis dafür brachte eine weitere Versuchsreihe, deren Ergebnisse in der Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3.

Ausgangsmaterial: Oxyd, bei 850° bis zur Konstanz geglüht.

1	2	3	4	5	6
Versuchs-Nr.	Oxyd angew. (vor d. Glühen) g	Glüh- temperatur C °	Glüh- dauer Minuten	Oxyd wog nach dem Glühen, g	Oxyd gef. nach d. Auf- lösen u. Fällen (850°), g
1	0.2497	nicht geglüht			0.2499
2	0.2328	"			0.2330
3	0.2199	1200	45	0.2161	0.2200
4	0.1866	1200	75	0.1846	0.1866
5	0.2079	ca. 1500 ¹	15	0.2066	0.2074
6	0.1495	ca. 1700 ²	20	0.1476	0.1497

Es wurden überall Proben eines Oxyds angewandt, das bei 850° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, also rein war. Eine Vergleichung der Spalten 1 und 6 zeigt nun, daß dieselbe Menge Oxyd nach dem Auflösen und Fällen des Ausgangsmateriales wiedergewonnen wurde (mit nur geringen Abweichungen), gleichgültig, ob das Material zwischendurch stärker erhitzt worden war, oder nicht. Das bedeutet also, daß der Iridiumgehalt des Materials in den hier vorliegenden Fällen unverändert geblieben ist, während das Gesamtgewicht abgenommen hat. Dies kann aber nur so gedeutet werden, daß das Oxyd beim Glühen nicht selbst flüchtig geworden ist, sondern lediglich Sauerstoff abgegeben hat.

¹ Oxyd im Iridiumtiegel, dieser in einem Magnesiaschutzrohr.

² Oxyd im bedeckten Iridiumtiegel, Temperatur nahe dem Schmelzpunkt des Platins.

Auf Grund der vorstehenden Beobachtungen erscheint nun das Verhalten des Indiums sesquioxids bei hohen Temperaturen in ganz anderer Beleuchtung. Es kann nicht mehr als der beständige Stoff angesehen werden, für den es bisher galt; seine Zusammensetzung muß sich vielmehr mit zunehmenden Gewichtsverluste dauernd ändern, und ein wesentlicher Teil der auf „Verflüchtigung“ zurückgeführten Gewichtsabnahme — wenn nicht die ganze — beruht nur auf einer Dissoziation in Sauerstoff und niederes Oxyd.

Das stärker geglühte Oxyd (vgl. Versuche der Tabelle 2) ist also kein chemisches Individuum mehr, sondern eine Mischung verschiedener Stoffe mit höherem Indiumgehalte als der Formel In_2O_3 entspricht, und mußte darum bei der Analyse auch zuviel In_2O_3 ergeben.

Man wird fortan also stark geglühtes Oxyd nicht mehr als Ausgangsmaterial¹ für quantitative Bestimmungen benutzen dürfen, sondern höchstens solches, das bis auf 850° erhitzt worden war; nur läßt sich dies nicht aus dem Nitrat, wohl aber aus dem Hydroxyd gewinnen.

Es ist nun auch leicht zu verstehen, warum die „Flüchtigkeit“ des Indiums sesquioxids durch stärkeres Glühen eine so bedeutende Erniedrigung² erfährt. Man braucht nur anzunehmen, daß das entstehende, sauerstoffärmere Produkt in dem noch übrigen unveränderten Oxyd gelöst bleibt, und es ergibt sich mit Notwendigkeit, daß die „Flüchtigkeit“, d. h. also in Wirklichkeit der Dissoziationsdruck, eine Funktion derjenigen Temperatur ist, auf welche die Substanz vorher erhitzt worden war, oder, was auf dasselbe hinauskommt, der augenblicklichen Konzentration an schon dissoziiertem Oxyd. Es soll damit aber nicht gesagt sein, daß beim Glühen nicht auch eine Vergrößerung des Korns auftreten könne, die ja in demselben Sinne wirksam sein würde. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß eine solche noch außerdem nebenhergeht, namentlich bei äußerst hohen Temperaturen, bei denen man doch noch eine Flüchtigkeit des Indiumoxyds annehmen muß.

Zwar konnte bei Temperaturen bis zu etwa 1200° keine Verschiedenheit in der Gewichtsabnahme konstatiert werden, wenn Indiumoxyd in ruhender Luft bzw. in einem lebhaften Luftstrome

¹ Vgl. z. B. A. CLASSEN, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, 4. Aufl., 1908, S. 198.

² THIEL, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 323. — MEYER, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 282.

(im Platinschiffchen in einem Quarzrohre) erhitzt wurde, doch zeigten sich bei höheren Temperaturen manchmal ganz dünne, gelbe Beschläge am Tiegeldeckel.¹ Auch wurden quantitative Beobachtungen gemacht, welche auf eine Flüchtigkeit des (oder richtiger eines) Indiumoxyds bei sehr hohen Temperaturen hinweisen. Zur Erzielung der höchsten angewandten Temperaturen diente ein Knallgasgebläse, das mit Leuchtgas und überschüssigem Sauerstoff gespeist wurde. Dies letztere war notwendig, weil die Gegenwart reduzierender Gase unbedingt ausgeschlossen werden mußte. Bei diesen Versuchen befand sich die Substanz in einem kleinen Tiegel aus reinem Iridium,² der mit einem Deckelchen aus demselben Material zugedeckt wurde. Aufgehängt wurde er an zwei dicken Iridiumdrähten, an die weiter nach außen zwei Platindrähte angeschmolzen waren. Es wurde auch versucht, den Iridiumtiegel in einem als Schutzhülle dienenden Röhrentiegel aus Magnesia zu erhitzen, doch fiel letzterer bei den höchsten Temperaturen sehr rasch der Zerstörung anheim. Es wurde daher fortan stets im freihängenden, bedeckten Iridiumtiegel erhitzt. Allerdings machte sich dabei als Übelstand die Gewichtsabnahme empfindlich bemerkbar, welche Iridium bei starkem Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre erleidet; diese wird durch die Verflüchtigung des beim Glühen entstehenden Dioxyds veranlaßt.³ Es erwies sich im folgenden als notwendig, den Tiegel nach jedesmaligem Glühen zu entleeren und zurückzuwägen, um den Gewichtsverlust des darin geglühten Indiumoxyds zu finden — eine umständliche und auch gewisse kleine Versuchsfehler bedingende Methode; es blieb hier aber keine andere Wahl. Zur Bestimmung der Glühtemperatur wurden teils Segerkegel verwandt, teils diente als Anhalt das Schmelzen von Platin oder Iridium in Form von dünnem Draht oder Blech.

Eine Probe von reinem Indiums sesquioxyd (bei 850° geglüht) wurde nun 24 Minuten lang auf eine nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes des Iridiums liegende Temperatur erhitzt (also gegen 2000°); das Gewicht des Tiegelinhalts sank dabei von 0.0942 g auf 0.0880 g, also um 0.0062 g.

¹ Die von MEYER l. c. beschriebenen bläulichen Anflüge haben wir hier niemals beobachten können; dagegen fand früher THIEL, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 291, etwas Ähnliches bei noch kadmiumhaltigem Indiumoxyd; die dort beschriebenen braunen Beschläge sahen, als sie noch sehr dünn waren, ebenfalls bläulich aus.

² Von W. C. Heraeus in Hanau hergestellt.

³ L. WÖHLER, *Berichte* **36** (1903), 3475.

Nimmt man an, das der gesamte Gewichtsverlust durch Sauerstoffabgabe veranlaßt wurde, das Oxyd selbst also nicht verdampfte, so wäre der Sauerstoffgehalt von dem ursprünglichen Betrage von 17.29% auf den Wert 10.71% herabgegangen, also noch unter den der Zusammensetzung InO (12.23% O) entsprechenden Wert. Bei der relativen Leichtflüchtigkeit des Diindiumoxyds In_2O^1 ist aber die Gegenwart eines niederen Oxyds als InO sehr unwahrscheinlich, und darum kann man auch diese Beobachtung als einen Hinweis auf wirkliche Verdampfung von Indiumoxyd (sei es nun als In_2O_3 oder als niederes Oxyd) bei sehr hohen Temperaturen ansehen.

Weitere Versuche, welche auf quantitative Untersuchung des Sauerstoffverlustes und Isolierung eines einheitlichen Reaktionsproduktes hinzielen, sind im Gange.

Das im vorstehendem beschriebene Verhalten des Indiums sesquioxids entspricht durchaus der Stellung des Metalls im periodischen System (zwischen Aluminium und Thallium). Während Aluminiumsesquioxyd selbst beim Schmelzpunkte unzersetzt bleibt, gibt Thalliums sesquioxyd schon bei Rotglut Sauerstoff ab und geht in Dithalliumoxyd über; das Indiums sesquioxyd steht nach seinem Verhalten beim Erhitzen zwischen beiden. Wurde das Indiums sesquioxyd beim Glühen vor der direkten Einwirkung der Flammengase geschützt, so konnte niemals die Entstehung weissen oder weislichen Oxyds² beobachtet werden; hin und wieder schien das Gelb des stark ge-glühten Oxyds allerdings etwas lichter. Beim direkten Bestreichen von Indiums sesquioxyd mit der Knallgasflamme erhält man jedoch leicht weisliche bis graue Massen.

Schwach und stärker ge-glühtes Oxyd unterscheiden sich nun hinsichtlich ihrer Löslichkeit recht deutlich; vermutlich kommt aber hier auch wesentlich die Lösungsgeschwindigkeit in Frage.

Während z. B. das nur auf 850° erhitzte Oxyd sich rasch in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löst, muß man bei solchem, das auf 1000° erhitzt worden war, schon konzentrierte Salzsäure anwenden, um es etwa in derselben Zeit in Lösung zu bringen, und konzentrierte Salpetersäure wirkt hier nur äußerst langsam. Erhitzt man das Oxyd noch stärker, auf 1200—1800°, so bleiben nach der Lösung der Hauptmenge in konzentrierter Salzsäure, wozu längeres Digerieren in der Hitze notwendig ist, kleine Mengen eines

¹ Vgl. weiter unten (S. 299).

² RENZ, *Berichte* 36 (1903), 1848.

farblosen bis grauweißen Rückstandes übrig; diese trotzen weiterer Einwirkung der Säure (auch der beim höchsterhitzten Material zur Oxydation niederen Oxyds angewandten Bromsalzsäure) und lassen sich erst nach dem Aufschließen mit Kaliumbisulfat oder Natriummetaborat in Lösung bringen. Die genauere Untersuchung dieser überaus schwerlöslichen Produkte, die bei den höchsten Temperaturen zwar reichlicher, aber doch auch in sehr geringer Menge entstehen, behalten wir uns gleichfalls noch vor; eine zur Analyse ausreichende Menge kann nur durch Sammlung des Materials aus zahlreichen Versuchen gewonnen werden.

Bei Gelegenheit der früheren Untersuchungen war auch krystallisiertes Indiumoxyd beobachtet worden, über dessen Entstehung unter dem Einflusse sehr hoher Temperaturen bereits RENZ¹ berichtet hatte. Die Krystalle waren unter dem Mikroskope deutlich erkennbar und wurden wegen der Beziehungen des Indiums zum Aluminium von dem einen von uns für Rhomboeder (isomorph mit Korund) von allerdings sehr steiler, an Würfel erinnernder Form, gehalten. Durch einen Zufall haben wir nun neuerdings Krystalle von sehr schöner Ausbildung und noch bedeutenderer Gröfse, als damals, erhalten. Bei einem Glühversuch im Iridiumtiegel stieg in einem unbewachten Augenblicke die Temperatur höher, als beabsichtigt war, und der Tiegel schmolz am Boden durch; von der in den Tiegel hineinschlagenden Stichflamme wurde dann auch der Deckel noch durchlöchert. Das im Tiegel befindliche Präparat von Indiumoxyd erwies sich, soweit es noch am Boden lag, als gesintert und krystallinisch, und am Deckel fand sich in reichlicher Menge ein gelbes Sublimat vor, das vorwiegend aus zahlreichen, glitzernden Kryställchen bestand; neben den immerhin noch sehr kleinen Indiumoxydkrystallen waren deutlich viel gröfsere, blafsgelbe Nadeln von ganz anderem Habitus, zweifellos aus Iridiumdioxyd bestehend, erkennbar; letztere safsen auch in gröfserer Zahl an den Enden der in den Tiegel hineinragenden Iridiumdrähte, an denen sich kein Indiumoxyd abgesetzt hatte. Ob das Indiumoxyd nun nur infolge der Verflüchtigung an den Deckel gelangt oder auch durch die Stichflamme mechanisch dahin transportiert worden war, liefs sich nicht entscheiden.

Die Kryställchen waren grofs genug, um ihre Form mit einiger Sicherheit festzustellen. Dem Direktor des hiesigen Mineralogischen

¹ *Berichte* 36 (1903), 1850.

Instituts, Herrn Professor Dr. Busz, der so freundlich war, die Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen, möchten wir auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung unseren Dank abstaten.

Es stellte sich nun hierbei heraus, daß die Substanz optisch isotrop war, also keinesfalls in Rhomboedern krystallisiert sein konnte. Einzelne Individuen wurden vielmehr zweifellos als Kombination von Würfel und Oktaeder erkannt; andere wieder zeigten reine Würfelform. Als Beleg bringen wir auf der beigefügten Tafel III einige mikrophotographische Aufnahmen, die wir von einigen bei dem genannten Versuche gewonnenen Präparaten hergestellt haben. Die Figg. 1—3, 4a und 4b stellen krystallisiertes Indiumoxyd dar. Fig. 1 zeigt das Krystallpulver in schwacher, 33facher Vergrößerung; die Figg. 2, 3 und 4a geben bei 110facher Vergrößerung ein deutliches Bild der Krystallform; der Würfel herrscht vor. Teilweise sind auch andere Flächen — wahrscheinlich dem Oktaeder angehörend — erkennbar. Fig. 4a zeigt, wie rhomboederähnliche Gebilde vorgetäuscht werden können; bei noch stärkerer Vergrößerung — Fig. 4b, 550fach — läßt sich ein solcher Körper in ein komplizierteres Aggregat auflösen, an dem mehrfach Zwillingslamellierung auftritt.

In Fig. 5 sind einige Krystallaggregate des bei dem oben erwähnten Versuche als Nebenprodukt entstandenen Iridiumdioxys abgebildet; man sieht, daß die „Nadeln“ in Wirklichkeit zusammengesetzte, baumartige Gebilde sind.

Aus dem krystallographischen Befunde läßt sich nun schon, obwohl noch keine Analyse der Krystalle selbst (wegen ihrer viel zu geringen Menge) ausgeführt werden konnte, schließen, daß es sich sicherlich nicht um krystallisiertes Sesquioxyd handeln kann; denn für diesen Stoff muß bei den Beziehungen des dreiwertigen Indiums zum Aluminium (Alaune!) die reguläre Krystallform als überaus unwahrscheinlich gelten.

Es liegt vielmehr die Annahme nahe, daß die beobachteten Krystalle eine Zusammensetzung haben, die derjenigen der Spinelle — bzw. des Magnetits — entspricht. Man würde dann an ein Oxyduloxyd, vermutlich Triindiumtetroxyd $\text{InO} \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ oder In_3O_4 , zu denken haben.

Das Sesquioxyd scheint keine besondere Neigung zur Krystallisation zu besitzen; wenigstens versagte hier die GUERTLERSche Methode¹ der Gewinnung krystallisierter Stoffe mit Hilfe der Meta-

¹ Dissertation, Göttingen 1904 und *Chem. Ctrbl.* 1907 I, 1518.

boratschmelze. Beim Erhitzen mit Metaborat hatte das Indiumsesquioxyd ja auch kaum Gelegenheit, Sauerstoff abzugeben, und so trat auch die Bildung der regulären Krystalle des niederen Oxyds nicht ein.

Was nun die Existenz weiterer niederer Indiumoxyde betrifft, so entsteht bei der Reduktion von Indium mit Wasserstoff oder anderen Reduktionsmitteln in der Hitze aufer dem in den Handbüchern beschriebenen schwarzen (reinen?) Indiummonoxyd InO wahrscheinlich ein noch indiumreicheres Oxyd, das wohl das Oxyd des einwertigen Indiums, also Diindiumoxyd In_2O , sein dürfte.¹ Es ist wenigstens zweifellos eine relativ leichtflüchtige, niedere Sauerstoffverbindung beobachtet worden, die bei vorsichtigem Schwefeln ein gleichfalls deutlich flüchtiges Sulfid liefert.² Letzteres kann aber nur das schon in der früheren Mitteilung erwähnte Diindiumsulfid In_2S sein, da die Verbindung InS keine merkliche Flüchtigkeit besitzt.³ Das Verhalten beim Schwefeln spricht also dafür, daß kein höheres Oxyd als In_2O vorgelegen haben kann.

Zur Entscheidung dieser Fragen sind ebenfalls Versuche in Angriff genommen worden.

Indiumhydroxyd.

Es war oben mitgeteilt worden, daß zum Zwecke der quantitativen Bestimmung des Indiums als Oxyd jede Möglichkeit einer Reduktion beim Glühen des Hydroxyds ausgeschlossen werden müsse, und darum der Hydroxydniederschlag durch einen Goochtiegel oder Neubauertiegel zu filtrieren sei. Hierbei zeigte sich nun, daß auch das in der Hitze gefällte Hydroxyd von schleimiger Beschaffenheit ist, die Poren der Filtertiegel rasch verstopft und so die Filtration wesentlich erschwert. Sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter ist unter diesen Umständen kaum möglich; man muß sich vielmehr im wesentlichen auf eine Reinigung durch Dekantieren beschränken. Diese wird aber nur dann genügen, wenn fremde, nichtflüchtige Stoffe in der zu fällenden Lösung nicht vorhanden sind. Man trennt daher zweckmäfsig das Indium vorher von den anderen Metallen, fällt es aus essigsauer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Sulfid aus, löst dieses in wenig Salpetersäure

¹ Vgl. THIEL, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 289.

² Briefliche Mitteilung des Herrn Geheimen Bergrats Prof. R. BIEWEND (früher in Clausthal).

³ Siehe weiter unten.

und fällt erst diese Nitratlösung in ziemlich verdünntem Zustande mit einem geringen Überschusse von Ammoniak. Die kleinen Mengen von Ammoniumsalzen (Chlorid ist zu vermeiden wegen der Gefahr einer Verflüchtigung von Indiumchlorid, das aus dem Hydroxyd und adsorbiertem Ammoniumchlorid beim Glühen entstehen könnte), die nach dem Auswaschen durch Dekantieren noch im Niederschlage adsorbiert sein können, beeinflussen das Resultat nicht merklich.

Wir haben nun versucht, die Methode von STOCK¹ auf die Bestimmung des Indiums anzuwenden. Indiumsalze sind ja in wässriger Lösung deutlich hydrolysiert, müssen sich mithin zur Fällung mit dem Jodid-Jodatgemisch eignen. In der Tat läßt sich Indiumhydroxyd aus der wässrigen Lösung irgend eines Indiumsalzes durch Zusatz einer Mischung von Kaliumjodid mit Kaliumjodat, die das hydrolytisch gebildete Wasserstoffion wegfängt, und nachfolgende Beseitigung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat in grober, körniger, gut filtrierbarer Form abscheiden; die Stocksche Methode der Fällung aus Hydroxyden in einer für die quantitative Bestimmung besonders brauchbaren Form bewährte sich also auch beim Indium. Ergab sich hieraus auch ein Vorteil für den Filtrationsprozeß, so ging dieser doch wieder beim nunmehr folgenden durchaus notwendigen Auswaschen verloren. In reinem Wasser löst sich das Hydroxyd reichlich in kolloidem Zustande auf, während beim Auswaschen mit einer ammoniakalischen verdünnten Ammoniumsalzlösung sofort wieder die schleimige Form entsteht, die sich zum Auswaschen ungeeignet erwiesen hatte.²

Die Bildung kolloider Lösungen von Indiumhydroxyd erfolgt nicht nur beim Zusammenbringen des Hydroxyds mit reinem Wasser, sondern auch mit Lösungen von Ammoniak und Dimethylamin,³ falls Salze der letzteren Substanzen nicht in gewisser Konzentration zugegen sind. Doch sind solche Lösungen von nur geringer Haltbarkeit und flocken in einigen Wochen vollständig aus.

Sehr haltbare kolloide Lösungen des Hydroxyds entstehen jedoch, wenn das weiter unten zu besprechende Indiummonojodid in Berührung mit Wasser der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Wir haben solche Lösungen wochenlang aufbewahrt und

¹ *Berichte* 33 (1900), 548.

² Die Ammoniumnitritmethode (STOCK-STÄHLER, Praktikum, S. 95) haben wir beim Indium noch nicht versucht; möglicherweise ist sie hier gut anwendbar.

³ RENZ, *Berichte* 36 (1903), 2754.

dabei nur eine geringe Sedimentation wahrgenommen. Energisches Zentrifugieren veranlaßt die Abscheidung eines Teiles des Gelösten in Form eines flockigen Bodensatzes, der sich jedoch beim Stehen oder rascher beim Schütteln zum Teil wieder kolloidal löst.

Ferner wurde eine bisher unbekannte bzw. geleugnete Eigenschaft des Indiumhydroxyds, seine beträchtliche Löslichkeit in stärkeren Ammoniaklösungen,¹ konstatiert. Diese ist von Wichtigkeit für die Methode der Trennung des Indiums von seinem Begleiter Cadmium mit überschüssigem Ammoniak. Nimmt man hierbei einen unnötig großen Überschufs an Ammoniak, so gehen ganz erhebliche Mengen von Indium ins Filtrat über, und hierdurch können bedeutende Verluste an Indium bedingt werden.

Diese Löslichkeit des Hydroxyds ist nicht durch die Bildung einer kolloiden Lösung bedingt, denn die Gegenwart selbst sehr großer Mengen von Ammoniumsalzen und sonstigen Elektrolyten ist darauf ohne erkennbaren Einfluß; erst bei weitgehender Neutralisation des Ammoniaks fällt das gelöste Hydroxyd, am besten bei gleichzeitigem Kochen, wieder aus. Auch eine Indatbildung kann hier nicht in Frage kommen, denn in diesem Falle müßte die Löslichkeit des Hydroxyds mit der Alkalität der Lösung zunehmen. Das trifft aber nicht zu, denn Dimethylaminlösung, die bei gleicher Konzentration weit stärker basisch ist als Ammoniaklösung, löst keine merklichen Mengen von Indiumhydroxyd. Somit bleibt als einzige Erklärung noch die Komplexbildung des Indiumions mit Ammoniak. Diese wird ja von Ammoniumsalzen nicht beeinflusst und bildet gerade auch ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen Ammoniak und Dimethylamin. Hier liegen die Verhältnisse nun so, daß beim Eingießen einer Indiumsalzlösung in konzentriertes Ammoniak (spez. Gew. 0.91) zunächst überhaupt kein Niederschlag entsteht, sondern erst bei Zufügung größerer Indiumsalzmengen, während, wenn man dieselbe Operation mit 33%igen Dimethylamin ausführt, keine Spur des Hydroxyds gelöst wird.

Demnach ist die Annahme eines Ammoniakkomplexes wohl gerechtfertigt. Über die quantitativen Beziehungen soll in einer späteren Mitteilung noch berichtet werden.

Auch hinsichtlich der Neigung zur Komplexbildung mit Am-

¹ RENZ, *Berichte* 36 (1903), 1848, nimmt zwar eine besondere Form des Hydroxyds an, die sich in Ammoniak lösen soll; doch gibt er an, daß die Lösung durch Ammoniumchlorid gefällt werde (später wieder als zweifelhaft bezeichnet, vgl. *Berichte* 36, 2754).

moniak steht das Indium also zwischen dem Aluminium, dessen Hydroxyd sich (wenn gealtert) in Ammoniak nicht komplex löst,¹ und dem Thallium, bei dessen Hydroxyd dies in sehr ausgesprochener Weise der Fall ist.

Es sei endlich darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit frisch gefällten Indiumhydroxyds¹ in starkem Ammoniak zur Trennung des Indiums von Eisen dienen kann. Bis jetzt sind dafür von Fällungsmethoden hauptsächlich solche bekannt, bei denen das Indium abgeschieden wird, nicht aber das Eisen, von dem man das Indium befreien möchte.² Hier ergibt sich aber eine Möglichkeit, das Eisen abzuscheiden, denn dessen Hydroxyd löst sich in überschüssigem, starkem Ammoniak nicht nachweisbar auf, während das des Indiums gelöst wird.

Indium und Jod.

Bisher war nur ein Indiumjodid, das Trijodid InJ_3 , bekannt, während die Chloride und ebenso die Bromide aller drei Wertigkeitsstufen schon dargestellt worden sind. Doch konnte aus gewissen Erscheinungen, die bei der Untersuchung von Trijodid schon früher beobachtet wurden,³ auf die Existenz niederen Jodids geschlossen werden.

Wir versuchten nun die Darstellung niederen Jodids zunächst nach einer Methode, welche etwa dem zur Gewinnung niederer Chloride angewandten Verfahren (Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf erwärmtes Metall) entspricht. Anstatt des Jodwasserstoffes verwendeten wir, da dieser beim Erhitzen doch Dissoziation erleidet, ein Gemisch von Wasserstoff und Joddampf.

Der Wasserstoff strich zunächst über ein Porzellanschiffchen, in dem Jod schwach erwärmt wurde, und gelangte dann, mit Joddampf beladen, zu dem weiter vorn im Reaktionsrohr befindlichen Indiummetall. Dieses reagierte schon bei mäßigem Erhitzen unter Bildung zweier verschiedener Produkte.

Das eine war hellgelb und sehr leicht flüchtig, destillierte in die vorderen Teile des Rohres und erstarrte dort zu nadelförmigen

¹ Auch gealtertes Indiumhydroxyd löst sich, wenn auch nicht so reichlich. An einem Präparate, das einige Wochen in feuchtem Zustande aufbewahrt worden war, liefs sich dies sicher nachweisen (vgl. RENZ, *Berichte* **36** (1903), 2751.

² Vgl. hierzu auch MATHERS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 208.

³ *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 330.

Aggregaten; es zeigte mithin die wohlbekannten Eigenschaften des Trijodids.

Das andere Produkt war viel schwerer flüchtig, im festen Zustande braunrot, im flüssigen dunkler gefärbt, beim Siedepunkte fast schwarz, und destillierte in schweren, öligen Tropfen. In dünnen Schichten zeigte die unterkühlte bzw. erstarrte Schmelze himbeerrote Farbe.

Wenn man das Trijodid im reinen Wasserstoffstrom mehrfach hin- und herdestilliert, wandelt es sich nach und nach in das braunrote Produkt um. Dabei war eine Entwicklung von Jodwasserstoff zu bemerken. Demnach ist die braunrote Substanz zweifellos niederes Jodid.

Zur Analyse wurde sie mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat in der Wärme digeriert. Sie löste sich langsam ($\frac{1}{2}$ g in etwa 1 Stunde) unter Abscheidung von Jodsilber. Letzteres wurde auf einem Goochtiiegel gesammelt und bei 130° getrocknet. Das Filtrat wurde durch Salzsäure vom überschüssigen Silbersalz befreit, im Filtrate vom Chlorsilber dann das Indium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt.

Es ergaben:

0.5874 g Substanz 0.5598 g AgJ und 0.3430 g In_2O_3
 oder 51.51% J und 48.30% In,
 0.4482 g Substanz 0.4370 g AgJ und 0.2554 g In_2O_3
 oder 52.70% J und 47.13% In.

Die Substanz war also nicht ganz homogen, enthielt jedoch nur Indium und Jod.

Ein Monojodid InJ müßte die Zusammensetzung 52.51% J und 47.49% In haben.

Die zweite Probe der Substanz war also nahezu reines Monojodid.

Bequemer läßt sich das Monojodid jedoch durch direkte Einwirkung von Jod auf überschüssiges Indium darstellen. Mischt man Jod mit etwas mehr als der (bei Einwertigkeit) äquivalenten Menge des Metalls, so kann man, falls das Gewicht der Mischung 2 g nicht übersteigt, die Reaktion im zugeschmolzenen Rohre durch kurzes Eintauchen in heißes Wasser einleiten und dann über freier Flamme unter Schütteln vollenden. Bei größeren Mengen wird die (stark exotherme) Reaktion leicht so heftig, daß das Glas springt; man verfährt dann zweckmäßig so, daß man das Metall bei wage-

rechter Stellung des Reaktionsrohres etwa in dessen Mitte hineinbringt, das Rohr mit Kohlendioxyd füllt und das Metall an die Glaswand anschmelzen läßt; hierauf wird das Jod auf den Boden des Rohres gebracht, dieses wieder mit Kohlendioxyd gefüllt und zugeschmolzen. Erhitzt man nun das Jod bei schwach geneigter Stellung des Rohres, so kommt nur dampfförmiges Jod mit dem Indium in Berührung, und die Reaktion verläuft ganz ruhig. Das Metall wird hierbei ebenfalls etwas erwärmt. In jedem Falle wird nun das rohe Monojodid im Hartglasrohr durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt; das überschüssige Indium bleibt hierbei zurück, und meist bildet sich auch ganz vorn im Rohre ein geringer Beschlag von Trijodid. Das Monojodid siedet unter gewöhnlichem Druck bei etwa 700° , wie Versuche mit einem LE CHATELIERSchen Pyrometer ergaben.

Die Analyse eines auf dem angegebenen Wege hergestellten Präparates ergab auf 0.5895 g Substanz 0.5704 g AgJ und 0.3412 g In_2O_3 , d. h. 52.30% J und 47.87% In (gegen 52.51% J und 47.49% In als theoretische Werte für InJ).

Bei der Destillation in einem raschen Wasserstoffstrome bildet das Monojodid oft, anscheinend infolge sehr schneller Abkühlung, ein feines, karmoisinfarbenes Sublimat, das krystallisiert zu sein scheint; die Farbe fein zerriebenen Monojodids ist ähnlich, nur weniger leuchtend.

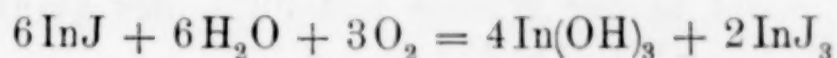
Das Monojodid zeigt in chemischer Hinsicht eine relativ große Beständigkeit, wodurch es sich von dem Monochlorid und Monobromid sehr charakteristisch unterscheidet. Während die letzteren durch heißes Wasser (das Monochlorid sogar durch kaltes) leicht zersetzt werden, indem sie Metall und Trihalogenid liefern, ist beim Monojodid auch nach längerer Einwirkung heißen Wassers keine Veränderung wahrzunehmen.

In ganz ähnlicher Weise unterscheidet es sich hinsichtlich seiner Einwirkung auf Säuren. Es löst sich in der Kälte sehr langsam, in der Wärme rascher unter Entwicklung von Wasserstoff. Verdünnte Salpetersäure wirkt ziemlich schnell nur bei Gegenwart von Silbernitrat. Auch Bromwasser greift nur langsam an. In Alkohol, Äther und Chloroform ist das Monojodid nicht nachweisbar löslich.

Wirkt Luft in Gegenwart von Wasser auf das Monojodid ein, so wandelt es sich nach und nach, in der Kälte langsam, in der Wärme rascher, in weißes Hydroxyd um, während sich das Jod

— und zwar, wie die saure Reaktion der Flüssigkeit zeigt, z. T. als Jodwasserstoff — in der Lösung befindet.

Es wurde zunächst angenommen, daß das Monojodid durch den Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers im Sinne der Gleichung:



angegriffen würde; die saure Reaktion der Lösung hätte dann durch die Hydrolyse des Trijodids bedingt sein können. Daß sich primär doch wohl etwas Trijodid bildet, darauf deutet der Umstand, daß das trockene Monojodid beim Liegen an freier Luft während seiner Umwandlung energisch Wasser anzieht, wozu schon kleine Mengen des überaus hygroskopischen Trijodids ausreichen würden. Das für den Fortschritt der Reaktion notwendige Wasser wird so selbst in einer ziemlich trockenen Umgebung immer wieder nachgeliefert. Andererseits ist die saure Reaktion der Lösung so stark, daß sie nicht allein auf die gewöhnliche Hydrolyse zurückgeführt werden kann.

Die quantitative Untersuchung des Reaktionsverlaufes ergab nun in der Tat das interessante Resultat, daß nach der Oxydation das Indium fast quantitativ als Hydroxyd, das Jod als Jodwasserstoff im Reaktionsgemisch enthalten ist. Es wurde fein zerriebenes und gebeuteltes Monojodid in Wasser suspendiert und durch die Mischung kohlendioxydfreie Luft in so kräftigem Strome geleitet, daß das Monojodid sich nicht absetzen konnte. Z. T. wurde das Jodid auch mit Wasser und Luft oder reinen Sauerstoff unter öfterer Erneuerung der Gasphase kräftig geschüttelt. In der Kälte war das Monojodid dann nach 4 Wochen bis auf einen kleinen Rest umgewandelt, in der Wärme war die Reaktion dagegen nach 4 Tagen bereits vollendet. Das in der Kälte gewonnene Hydroxyd bildete zum größten Teile eine sehr beständige kolloide Lösung von milchigem Aussehen. Die bei längerem Stehen eintretende Ausflockung war nur gering. Zentrifugieren lieferte ein deutliches Sediment, das sich beim Stehen aber z. T. wieder löste. Ein Teil des Kolloids blieb auch bei noch so kräftigem Zentrifugieren in Lösung. Elektrolyte, wie Ammoniumnitrat, Natriumsulfat, Calciumsulfat u. a. flocken das Kolloid vollständig aus.

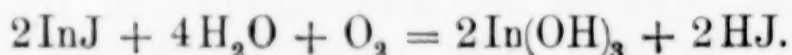
Während nun in der Kälte nur wenig Indiumhydroxyd sich als Bodensatz ausscheidet, die Hauptmenge kolloidal gelöst bleibt, trifft man bei der Oxydation in der Wärme das umgekehrte Verhältnis. Immerhin ist auch hier der kolloidal gelöste Anteil deutlich

nachweisbar. Wenn man also die Gesamtmenge des freien (ausgeflockten und kolloidalen) Hydroxyds bestimmen will, muß man den kolloidal gelösten Anteil zunächst durch Elektrolytzusatz fällen. Auf diese Weise wurde gefunden, daß nach der Oxydation von 0.3299 g Monojodid in der Wärme fast 99% des gesamten Indiumgehaltes als Hydroxyd vorhanden waren.

Denn das nach Zusatz von Kaliumsulfat abfiltrierte Hydroxyd lieferte 0.1882 g In_2O_3 oder 47.18% In (auf die Substanzmenge bezogen), während das aus dem Filtrat dieser ersten Fällung durch Ammoniak abgeschiedene Hydroxyd (dem als Jodid gelösten Indium entsprechend) nur 0.0019 g In_2O_3 oder 0.47% ergab. Im ganzen wurden also 47.65% In (theor. 47.49%) gefunden. Im Filtrate der Ammoniakfällung wurde dann das Jod wie üblich als Jodsilber gefällt. Das Jodsilber wog 0.3200 g und entspricht 52.43% J (theor. 52.51%).

Wir haben hier also eine nahezu vollständige Abscheidung des Hydroxyds aus einer verdünnten Jodwasserstoffsäure, d. h. praktisch vollständige Hydrolyse, und es liegt wohl nahe, diese Erscheinung im Hinblick auf die Leichtlöslichkeit des frischgefällten Indiumhydroxyds auch in recht verdünnter Säure als die Folge einer „Alterung“ des Hydroxyds aufzufassen. In der Tat erweist sich das auf dem angegebenen Wege dargestellte Hydroxyd in der Kälte als fast unlöslich in gewöhnlichen verdünnten Säuren; auch konzentrierte Säuren lösen in der Kälte nur langsam, in der Wärme rascher. Diese Form des Hydroxyds ist auch gut filtrierbar, nicht schleimig, und erinnert darin an das nach Stock gefällte Hydroxyd.

Die Oxydation des Monojodids bei Gegenwart von Wasser verläuft also im wesentlichen nach der Gleichung:



In auffallendem Gegensatze zu seiner Schwerlöslichkeit in gewöhnlichen, verdünnten Säuren steht das Verhalten des Monojodids gegen wässrige schweflige Säure. In dieser löst es sich sehr rasch ohne Gasentwicklung zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit, die sich, besonders beim Erwärmen, bald trübt und einen farblosen, jodfreien Niederschlag fallen läßt.

Erhitzt man das Monojodid in einem trockenen Strome von Schwefeldioxyd, so verwandelt es sich in ein rotes Pulver, das kein Jod enthält und sich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflöst, also höchstwahrscheinlich Diindiumtrisulfid ist.

In einem Strome von Schwefelwasserstoff schwärzt sich Indiummonojodid bei gelindem Erwärmen, während gleichzeitig ein Sublimat von Trijodid entsteht. Bei stärkerem Erhitzen geht der nichtflüchtige Anteil schliesslich in ein scharlachrotes, bei Rotglut nicht schmelzbares Pulver über, das als Diindiumtrisulfid identifiziert wurde. Zwei Proben davon wurden in Salpetersäure gelöst, und in der einen Lösung das Indium, in der anderen die Schwefelsäure bestimmt. Hierbei ergaben:

0.4914 g Substanz 1.0542 g BaSO_4 oder 29.47% S

0.2032 g Substanz 0.1724 g In_2O_3 oder 70.17% In.

Die theoretischen Werte für In_2S_3 sind 29.53% J und 70.47% In.

Das Sublimat von Trijodid kann man im Schwefelwasserstoffstrome hin- und herdestillieren, ohne dass es mit dem Gase eine Reaktion eingeht.

Kohlenoxyd wirkt bei höherer Temperatur auf das Monojodid ebensowenig ein, wie auf Indium selbst.

Auch die Versuche zur Darstellung eines Oxyjodids verliefen resultatlos; es entstand immer nur Oxyd, wenn Sauerstoff in der Hitze auf Monojodid einwirkte.

Übergießt man Monojodid mit alkalischen Flüssigkeiten (Ammoniak, Natronlauge), so färbt es sich sofort schwarz und gibt eine flockige bis pulverige Masse, die sich beim Behandeln mit sehr verdünnter Säure noch dunkler färbt, während sich ein Teil löst. Der schwarze Rest löst sich dann langsam ebenfalls und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass anstatt des zu erwartenden Hydroxyduls InOH ein Gemenge von Metall und Hydroxyd entsteht.

Während nun das Indiumtrijodid als Endprodukt der Reaktion zwischen Indium und überschüssigem Jod leicht zu erhalten ist, und ebenso das Monojodid aus Jod und überschüssigem Indium leicht dargestellt werden kann, wollte es uns nicht gelingen, das noch unbekannte Dijodid InJ_2 auf synthetischem Wege zu gewinnen. Es konnte weder bei der Reduktion des Trijodids mit Wasserstoff als einheitliches Zwischenprodukt beobachtet werden, noch auch liess sich beim Zusammenschmelzen der Elemente in dem berechneten Verhältnis und darauffolgende Destillation in Kohlendioxyd eine homogene Substanz erhalten. Es entstand vielmehr ein Produkt, das sich sowohl bei der Destillation als Gemenge von Trijodid und Monojodid erwies, als auch beim Erstarren deutlich inhomogenen

Charakter zeigte. Brachte man die erstarrte Schmelze von der prozentischen Zusammensetzung des Dijodids in Wasser, so zerfiel sie sogleich, indem ein Teil (offenbar das Trijodid) sich löste, und ein feines rotes Pulver (Monojodid) zurückblieb. Dieses Verhalten ist jedoch nicht als Zeichen der Inhomogenität aufzufassen; denn auch reines, homogenes Dijodid würde nach den Erfahrungen am Dibromid¹ sich ebenso verhalten.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Dijodid überhaupt existiert — was ja wegen der sonstigen Analogie der Jodide des Indiums mit den Chloriden und Bromiden zum mindesten wahrscheinlich ist —, wurde die Methode der thermischen Analyse angewendet. Es wurde eine vollständige Schmelzkurve des Systems Indium—Jod in dem durch die Verbindungen InJ und InJ_3 begrenzten Zusammensetzungsintervall aufgenommen.

In einem einseitig verschlossenen Rohre aus Hartglas wurde unter Kohlendioxyd Indium in Trijodid eingetragen. Die Reaktion erfolgte anfangs sehr glatt, wurde aber träger in dem Masse, wie sich die Zusammensetzung der Schmelze der des Monojodids näherte. Schließlich mußte längere Zeit auf Temperaturen weit über dem Schmelzpunkte erhitzt und dauernd gerührt werden. Als Rührer diente das Thermometer, das durch einen weichen Gummistopfen ziemlich leicht beweglich von oben her eingeführt war.

Bei langsamer Abkühlung der Schmelze gelang es in manchen Fällen, den eigentlichen Erstarrungspunkt an einer längeren Temperaturkonstanz bzw. stark verlangsamtem Abfall zu erkennen. In den meisten Fällen aber erfolgte eine starke Unterkühlung, was sich durch ein plötzliches Emporschnellen der Temperatur beim Beginne der Erstarrung verriet. Es wurde dann versucht, durch kräftiges Rühren und Reiben der Glaswand die Erstarrung bei möglichst geringer Unterkühlung einzuleiten, und vielfach mit Erfolg. Schließlich zeigte sich, daß der Beginn der Krystallisation ziemlich sicher daran erkannt werden konnte, daß bei intensivem auffallendem Lichte in der dunklen Schmelze glänzende Krystallflitter sichtbar wurden, wenn man die Flüssigkeit kräftig durchrührte. Die Beobachtung des Ganges des Thermometers ergab dann, ob nennenswerte Unterkühlung vorgelegen hatte oder nicht.

Hin und wieder wurde zu der Schmelze auch mehrmals Jod zugefügt, um ein früher schon untersuchtes Mischungsverhältnis noch einmal wiederzuerhalten.

¹ THIEL, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 329.

Kleine Ungenauigkeiten in der Zusammensetzung können durch Heraussublimieren kleiner Mengen von Trijodid bzw. auch durch geringe Oxydation infolge Eindringens von etwas Luft verursacht worden sein. Im allgemeinen stimmen die Resultate der Einzelmessungen, auch in verschiedenen Versuchsreihen, gut überein; doch dürfte in schwierigen Fällen (bei besonders hartnäckiger Unterkühlung) immerhin mit einer Abweichung von einigen Graden vom wahren Werte zu rechnen sein. Erstarrungspunkte, die sich aus einem Stillstande bzw. verlangsamtem Fallen des Thermometers ergaben bzw. im Falle der Unterkühlung beim Eintritte der Krystallisation steigend erreicht wurden (dann freilich etwas zu niedrige Werte), sind in der folgenden Tabelle 4 in Klammern gesetzt. Allen anderen Werten liegt die Beobachtung sichtbarer Kryställchen zugrunde.

Tabelle 4.
Erstarrungspunkte der Mischungen InJ_x .

1	2	3	1	2	3
Nr.	x	Erstarrungspunkt $^{\circ}\text{C}$	Nr.	x	Erstarrungspunkt $^{\circ}\text{C}$
1	2.93	195—196; 197	23	1.95	(208; 200; 200—207)
2	2.84	186	24	1.95	(206.5; 208; 207.5)
3	2.72	182	25	1.94	(207; 206.5)
4	2.70	180	26	1.92	205
5	2.63	170	27	1.90	213.5
6	2.58	162	28	1.89	(208; 208.5)
7	2.49	157	29	1.88	(208; 207.5)
8	2.45	150	30	1.88	225—228
9	2.42	150	31	1.79	240; 250
10	2.40	148	32	1.78	(205.5; 206)
11	2.32	146.5; 147	33	1.74	240
12	2.27	163—161	34	1.68	270; 275; 285
13	2.23	172; 168; 170	35	1.54	290; 297
14	2.22	175	36	1.49	301; 310
15	2.19	182	37	1.40	315
16	2.14	182.5	38	1.33	330
17	2.11	196	39	1.27	338; 339.5
18	2.05	208	40	1.23	340; 344
19	2.01	209; 209.5	41	1.21	(344—348)
20	1.98	(200—210; 211)	42	1.01	(348; 350)
	1.98	221; 222; 221.5 ¹	43	0.98	(351)
21	1.97	(210; 211; 210.5)	44	0.89	(352)
22	1.96	(209; 210)			

¹ Nach 3 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur beobachtet.

Von den Werten der Tabelle 4 gehören zusammen:

Nr. 1—19; 23; 28; 29; 32; 33 (Reihe I).

Nr. 34—40 (Reihe II).

Nr. 41—44 (Reihe III).

Nr. 20—22; 24; 25—27; 30; 31 (Reihe IV).

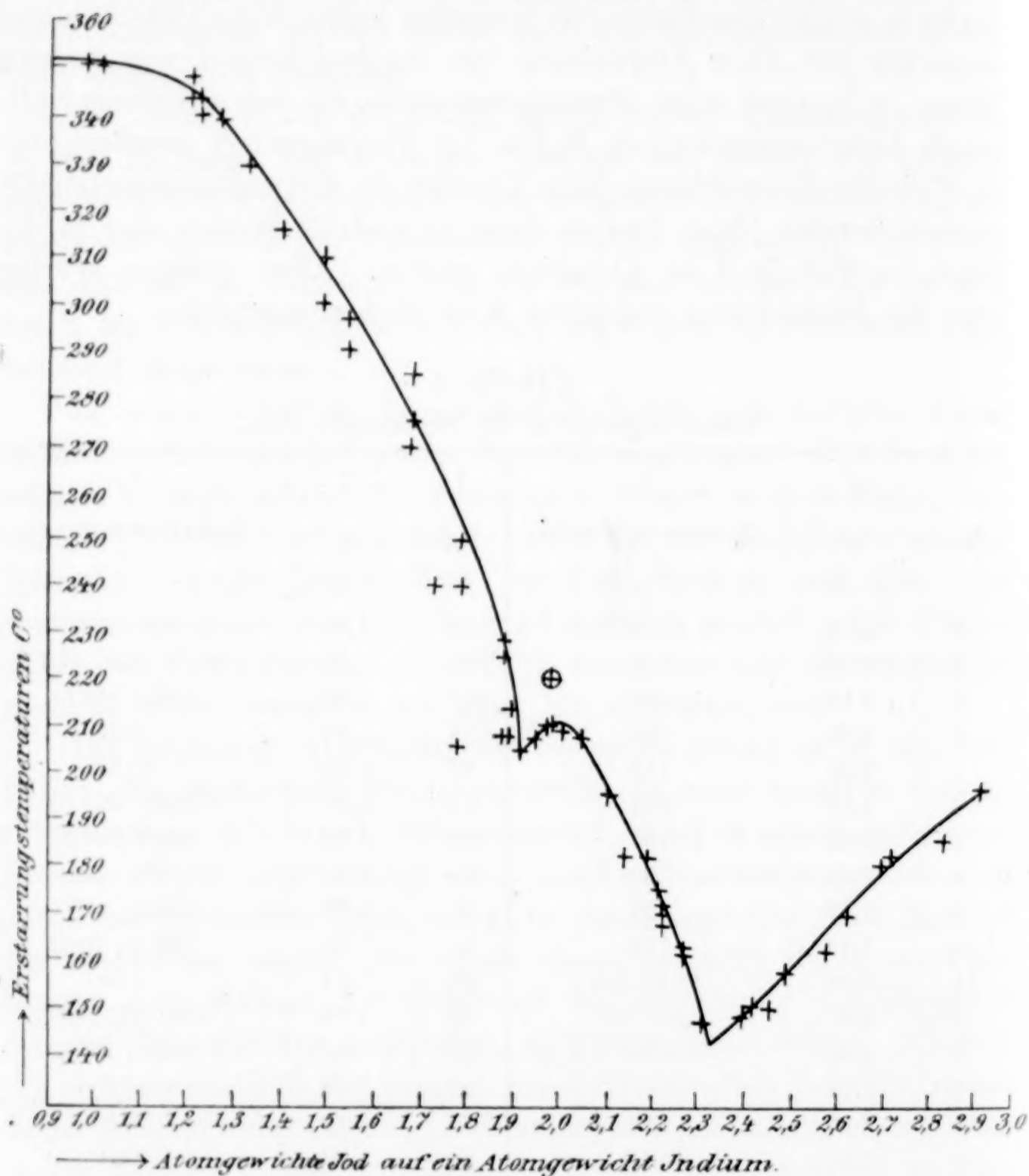


Fig. 1.

Schmelzkurve der Indiumjodide.

In der Spalte 2 ist für jedes Mischungsverhältnis die Anzahl der Atomgewichte Jod (x), die auf ein Atomgewicht Indium kommen, verzeichnet.

Am anschaulichsten werden die hierbei zutage tretenden Beziehungen bei graphischer Darstellung.

Fig. 1 zeigt die ganze Schmelzkurve, Fig. 2 in größerem Maßstabe den mittleren Teil, der für die Frage der Existenz des Dijodids entscheidend ist.

Die Betrachtung der Schmelzkurve lehrt nun, daß das Di-

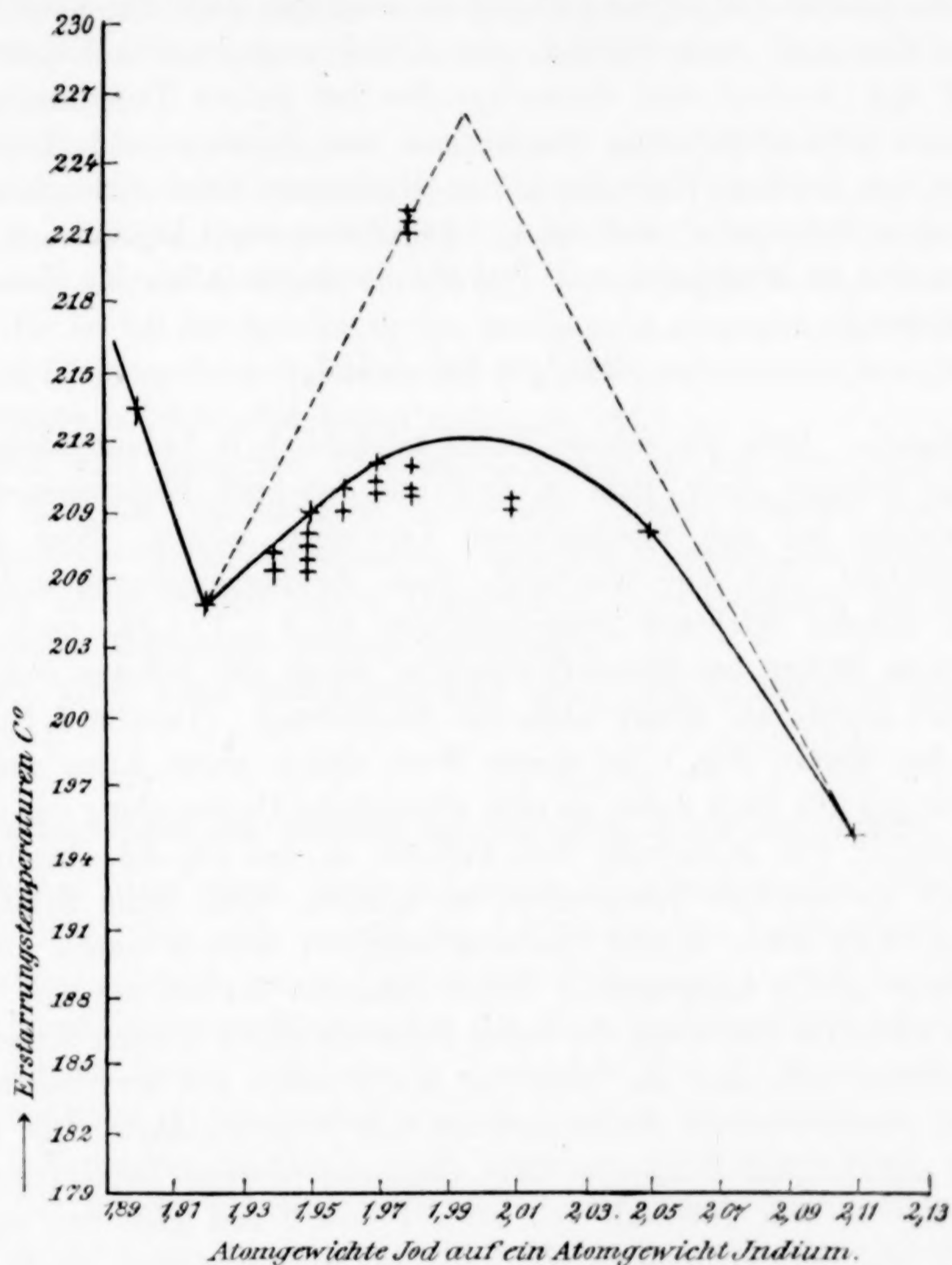
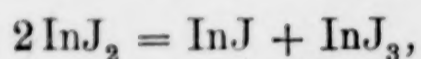


Fig. 2.
Schmelzkurve der Indiumjodide (mittlerer Teil).

jodid tatsächlich existiert. In der Gegend, welche der Zusammensetzung InJ_2 entspricht, zeigt sich ein allerdings stark abgeflachtes Maximum; nach beiden Seiten fällt die Kurve bis zu je einem eutektischen Punkte ab. Das eine Eutektikum liegt bei einem atomaren Mischungsverhältnis von etwa 1.9 Jod auf 1 Indium, das

zweite bei etwa 2.3 Jod auf 1 Indium. Die Schmelzpunkte dieser Mischungen sind etwa 205° bzw. 147° . Der steil abfallende Anfangsteil der Schmelzkurve zwischen reinem Monojodid (Schmelzpunkt $351^{\circ} \pm 1^{\circ}$) und dem ersten Eutektikum, sowie der darauf folgende kurze Anstieg zum Dijodid-Maximum entspricht also den Mischungen von Monojodid und Dijodid, der Abfall zum zweiten Eutektikum und der Anstieg zum Schmelzpunkte des reinen Trijodids (extrapoliert etwa 200°) den Mischungen des Dijodids und Trijodids. Aus der starken Abflachung des Maximums läßt sich nach bekannten Prinzipien¹ auf eine Dissoziation des Dijodids in der Schmelze zu Monojodid und Trijodid, wahrscheinlich im Sinne der Gleichung



schließen. Dafs ein solcher Zufall tatsächlich in bedeutendem Umfange erfolgen muß, geht ja auch aus den oben besprochenen Erfahrungen bei den synthetischen Versuchen hervor. Nun wurde beobachtet, dafs eine Mischung, deren Zusammensetzung ungefähr dem Dijodid entsprach (Atomverhältnis $\text{In}:\text{J} = 1:1.98$), nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur einen viel höheren Schmelzpunkt zeigte, als direkt nach der Herstellung. (Tabelle 4 Nr. 20; in der Kurve Fig. 1 ist dieser Wert durch einen Kreis gekennzeichnet.) Es liegt nahe, an eine allmähliche Umwandlung der festen Mischung von Monojodid und Trijodid in das Dijodid, begünstigt durch die niedrige Temperatur, zu denken. Dafs beim Schmelzen dann nicht sofort wieder Spaltung erfolgte, könnte durch die besonders grofse Langsamkeit dieser Reaktion erklärt werden, wenn man nicht zur Erklärung des tiefen Schmelzpunktes frischer Schmelzen annehmen will, dafs die Bildung des Dijodids bei der Herstellung einer entsprechenden Jodidmischung sehr träge verläuft. Der ebenfalls naheliegende Verdacht, dafs sämtliche niederen Schmelzpunkte, welche in dem Intervall von etwa 1.8—2.1 Jod gefunden worden sind, auf Versuchsfehler (Unterkühlung) zurückzuführen seien, die Schmelzkurve also in Wirklichkeit vom Eutektikum bei 2.3 Jod stetig ansteigend zum Schmelzpunkte des Monojodids hin verlaufe, ist leicht zu widerlegen. Zwar sind die Versuchsfehler im Monojodidaste wegen der oft starken Unterkühlung am gröfsten, was aus der bedeutenderen Abweichung der Einzelwerte hervorgeht, aber es wurden hier gerade

¹ F. W. KÜSTER und R. KREMANN, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 34. — R. KREMANN, *Z. f. Elektrochem.* **12** (1906), 259.

mehrfach (in der Figur ist ein solcher Fall bei 1.8 Jod eingezeichnet) unterhalb der als Anfangstemperatur des Erstarrens erkannten Temperatur sehr ausgeprägte Haltepunkte, die sämtlich bei 200° oder nur wenig darüber lagen, konstatiert. Diese Beobachtung weist aber mit aller Deutlichkeit auf das erste Eutektikum hin, und damit allein ist schon die Existenz eines dritten Jodids neben InJ und InJ_3 bewiesen.

In Fig. 2 ist schematisch angedeutet, wie etwa der Verlauf der Schmelzkurve beim Ausbleiben eines Zerfalls des Dijodid zu erwarten wäre (gestrichelte Kurve), während die tatsächlich beobachtete (ausgezogene) Kurve — etwas idealisiert — die Abflachung erkennen läßt. Es ist bei der Zeichnung von der Ansicht ausgegangen worden, daß die höchsten Schmelzpunkte der Wahrheit am nächsten kommen; die Punkte bei 2.01 Jod liegen sicher zu tief.

Die wohl genügend begründete Folgerung aus der Schmelzkurve, daß das Dijodid einen thermischen Zerfall erleidet, läßt es nun auch verständlich erscheinen, daß die Versuche zur Reindarstellung dieses Stoffes durch Destillation einer Schmelze von entsprechender Zusammensetzung fehlschlügen.

Es sind also nunmehr alle drei Jodide des Indiums bekannt.

Verbindungen des Indiums mit Schwefel, Selen und Tellur.

Außer dem schon lange bekannten Diindiumtrisulfid (Sesquisulfid) In_2S_3 , das sich sowohl durch Fällung von Indiumsalzen in wässriger, schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als auch durch Vereinigung der Elemente in der Hitze gewinnen läßt, existiert ein niederes Sulfid,¹ das durch Reduktion des Diindiumtrisulfids beim Erhitzen in Wasserstoff entsteht und im Gegensatze zu dem nicht nachweisbar flüchtigen In_2S_3 deutliche Flüchtigkeit zeigt und schon bei Rotglut schmilzt. Es ist in ganz reinem Zustande noch nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge gewonnen worden, doch darf die Formel In_2S dafür als ziemlich sicher gelten.

Ein Bild von dem Krystallhabitus, das an Sublimaten dieses Diindiumsulfids zu beobachten ist, gibt die Fig. 6 der Tafel II. Man sieht hier tafelartige Kryställchen verschiedenster Breite; ein großer Teil davon erscheint in der Form von Nadeln, offenbar weil diese Individuen ungefähr senkrecht zur Glaswand sitzen.

¹ THIEL, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 325.

Die Krystalle sind durchsichtig und von gelbbrauner Farbe.

Auch das Sulfid des zweiwertigen Indiums, das Indiummonosulfid InS , haben wir jetzt dargestellt. Es bildet sich beim Erhitzen des Metalls in einem Strome von Schwefelwasserstoff.

Hierbei färbt sich das Metall zunächst oberflächlich gelb bis braun, es entsteht eine bei Rotglut flüssige Masse (Diindiumsulfidbildung), welche nach und nach wieder erstarrt und auch durch stärkeres Erhitzen nicht mehr verflüssigt wird; endlich entsteht an der Oberfläche eine rote, pulverige Substanz, deren Menge im Verlaufe der weiteren Einwirkung stetig zunimmt.

Die Reaktion wurde unterbrochen, als eben vollkommene Verflüssigung eingetreten war. Das Produkt war weich wie Blei und liefs sich aus dem Porzellanschiffchen herausschneiden. Auf der Schnittfläche sah es metallisch aus; in einer Druse safsen kleine, rotbraune Krystalle. Die Hauptmasse der Substanz erschien aber homogen. Es mufs sich hier um eine Lösung von Metall in Diindiumsulfid handeln, falls man nicht ein noch niedrigeres Sulfid annehmen will. Die Analyse einer Probe ergab auf 0.3266 g Substanz 0.3620 g In_2O_3 und 0.2127 g BaSO_4 oder 91.7% In und 8.9% S, während das Sulfid In_2S eine Zusammensetzung von 87.74% In und 12.26% S verlangt.

Weiterhin wurde dann die Reaktion so lange fortgesetzt, bis das Produkt vollständig erstarrt war, und an seiner Oberfläche sich bereits etwas von dem roten Pulver gebildet hatte.

Das letztere erwies sich als Diindiumtrisulfid, denn sein Indiumgehalt betrug 70.2% (theor. 70.47%).

Die Analyse der schwarzen Substanz ergab dagegen eine Zusammensetzung, die auf das Sulfid InS stimmt.

0.1960 g Substanz lieferten 0.1864 g In_2O_3 entsprechend 78.7% In;

0.3600 g Substanz lieferten 0.3394 g In_2O_3 und

0.5812 g BaSO_4 , entsprechend 77.9% In und 22.2% S.

Die theoretischen Werte für InS sind 78.17% In und 21.83% S.

Das Sulfid InS löst sich leicht in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.¹ Auch Salpetersäure löst rasch unter Bildung von Stickoxyden.

InS zeigt ebenso wie In_2S_3 keine wahrnehmbare Flüchtigkeit und ist, wie dieses, auch bei heller Rotglut unschmelzbar.

¹ Ausserdem mufs hierbei noch Wasserstoff entstehen, doch wurde darauf nicht geprüft.

Das Indium bildet also in allen drei Wertigkeitsstufen Verbindungen mit Schwefel.

Über Indiumselenide findet sich in der Literatur nur eine einzige Notiz. FABRE¹ gibt an, daß sich InSe aus den Elementen beim Zusammenschmelzen in krystallinischer Form bildet. Die Bildungswärme soll + 40400 cal. betragen, während das durch Fällung erhaltene amorphe Selenid eine Bildungswärme von 34000 cal. besitzen soll. Irgendwelche nähere Angaben über die Eigenschaften der Verbindung werden nicht gemacht.

Wir haben nun bei der Vereinigung von Indium mit Selen folgende Beobachtungen gemacht. Schmilzt man die beiden Elemente zusammen, so erfolgt die Vereinigung sehr heftig unter Feuererscheinung und Verflüchtigung eines Teiles des Selens. Erhitzt man das Metall in einem mit Selendampf beladenen Strome trockenen Kohlendioxyds, so schwärzt es sich und gibt allmählich eine dunkle Schmelze, die bei weiterer Einwirkung zu einer spröden, krystallinischen, schwarzen Masse erstarrt. Erhitzt man Indium mit Selen zusammen längere Zeit unter Druck auf Temperaturen, die über dem Siedepunkte des Selens liegen, so kann man Selenid in Form graphitartiger, glänzender Schüppchen erhalten. Wir haben zu diesem Zwecke das in einem Schiffchen befindliche Metall in ein Kaliglasrohr gebracht, das Selen im Überschufs zugefügt, und zwar außerhalb des Schiffchens, das Rohr mit Kohlendioxyd gefüllt, zugeschmolzen und schließlic in ein verschraubbares Schutzrohr aus Eisen eingelegt. In diesem wurde es im elektrischen Widerstandsofen mehrere Stunden lang auf etwa 750° erhitzt. Das Glasrohr wurde zwar aufgebläht, aber durch die Eisenhülle am Platzen gehindert. Das Selenid war schön krystallinisch.

Leider gelang von keinem dieser Präparate eine vollständige Analyse. Obwohl nach den Angaben der analytischen Literatur² die Bestimmung des Selens in einer salzsauren Lösung von seleniger Säure durch Fällung des Elementes mit schwefliger Säure durchaus glatt verlaufen soll, namentlich wenn man der Lösung des Selenids in Salpetersäure beim Eindampfen mit Salzsäure Alkalichloride³ zusetzt, welche die Verflüchtigung von seleniger Säure (als Chlorid) verhindern sollen, fanden wir selbst bei einem und demselben Präparate recht wechselnden Selengehalt, und zwar immer weniger als

¹ *Compt. rend.* 103, 345. — DAMMER, Handbuch I, S. 710.

² TREADWELL, Analytische Chemie II, S. 185, (2. Aufl. 1903).

³ FRESSENIUS, Quant. Analyse I, S. 386, (6. Aufl. 1875).

zu erwarten war, während der Indiumgehalt fast überall etwas oberhalb des für In_2Se_3 berechneten Wertes lag.

Es wurden gefunden:

1	2	3	4	5	6	7	8
51.0	50.2	49.3	50.3	50.1	49.7	49.0	50.3

% In (theor. 49.14%);

sowie:

1	2	3	4	5	6	7	8
37.5	42.9	43.0	39.8	46.4	46.6	44.6	48.7

% Se (theor. 50.86%).

Die übereinanderstehenden, mit gleicher Nummer versehenen Werte gehören immer zusammen. Wahrscheinlich wurde das Selen unvollkommen gefällt und mischte sich dann bei der Fällung des Indiums z. T. als basisches Selenit dem Hydroxyd bei; der höchste Selenverlust entspricht ja auch dem höchsten Indiumwerte (Nr. 1). Auf das Resultat der Analysen blieb es auch ohne Einfluss, wenn zur Darstellung des Selenids im Selendampf eine Atmosphäre von Stickstoff statt von Kohlendioxyd verwendet wurde. Eine partielle Oxydation als Ursache der Differenzen ist also ausgeschlossen, auch schon wegen des ungefähr stimmenden Indiumgehaltes unwahrscheinlich. Aus den Resultaten der Indiumbestimmungen ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß das Endprodukt der Einwirkung flüssigen oder dampfförmigen Selens auf Indium das Diindiumtriselenid (Sesquiselenid), In_2Se_3 , ist.

Mit voller Sicherheit ist dies jedoch durch synthetische Versuche bewiesen worden. Es wurde eine bestimmte Menge des Metalles mit einem Überschusse von Selen zusammengeschmolzen. Dabei entstand jedoch noch nicht sofort das Endprodukt, sondern ein Teil des Selens verdampfte infolge der bei der Vereinigung eintretenden starken Erhitzung, und es blieb eine schwierig aber doch deutlich schmelzbare, dunkle Masse im Schiffchen zurück. Diese wurde nach dem Erkalten möglichst vollständig herausgekratzt, fein pulverisiert, wieder mit Selen vermischt und erhitzt, das Produkt wieder ebenso behandelt, und so fort, bis keine Gewichtszunahme bei weiterer Behandlung mit Selen mehr zu konstatieren war. Das Produkt zeigte dann auch kein Schmelzen oder Sintern mehr. Die beim Pulverisieren usw. eintretenden Substanzverminderungen wurden selbstverständlich bei der Berechnung der endgültigen Gewichtszunahme in Rechnung gesetzt. Übrigens war die Reaktion in der Regel nach der zweiten oder dritten Behandlung mit Selen beendet.

Es wurde in der angegebenen Weise gefunden, daß 0.1848 g Indium schließlich 0.3730 g Selenid lieferten. Aus der Gewichtszunahme berechnet sich ein Selengehalt von 50.45% (theor. für In_2Se_3 50.86% Se). Die Analyse stimmt also auf das Diindiumtriselenid, In_2Se_3 .

Daß daneben mindestens noch eine niedere Selenverbindung existieren muß, läßt sich aus den bei der Einwirkung des Selen auf Indium in den ersten Phasen beobachteten Schmelzungserscheinungen schließen. Ferner entsteht beim Glühen des Selenids In_2Se_3 in einem Wasserstoffstrome etwas Selenwasserstoff, während sich nach und nach in der Nähe des Schiffchens, in dem sich das Selenid befindet, ein geringes Sublimat von dunkler, in der Durchsicht roter Farbe, bildet. Dieses löst sich in starken Säuren unter Entwicklung von Selenwasserstoff. Die Reduktion durch Wasserstoff ist jedenfalls eine recht träge Reaktion.

Auch das Diindiumtriselenid löst sich in starken Säuren leicht unter Entwicklung von Selenwasserstoff. Salpetersäure gibt erst eine Abscheidung von Selen, das dann rasch zu seleniger Säure weiter oxydiert wird.

Leitet man in eine Lösung von Indiumacetat Selenwasserstoff ein, so fällt ein kaffeebrauner Niederschlag, dem sich allmählich auch gelbe Partikeln beimischen. Ob es sich um verschiedene (Hydrat-) Formen des Diindiumtriselenids, das hierbei wohl zweifellos entsteht, handelt, oder ob die eine der beiden Substanzen ein primäres Selenid ist, konnte im Hinblick auf die bei der Selenidanalyse bisher gemachten schlechten Erfahrungen noch nicht untersucht werden. In feuchtem Zustande oxydiert sich das gefällte Selenid an der Luft nach und nach unter Abscheidung von Selen.

Im Gegensatze zu der durch Fällung aus wässriger Lösung gewonnenen Verbindung ist das durch Zusammenschmelzen der Elemente hergestellte Diindiumtriselenid auch in feinzerriebenen Zustande schwarz.

Die Reaktion zwischen Tellur und Indium vollzieht sich äußerlich in ganz ähnlicher Weise wie die zwischen Indium und Selen. Es wird ebenfalls eine so große Wärmemenge frei, daß beim Zusammenschmelzen Feuererscheinung auftritt.

Das Produkt der Reaktion ist stets schmelzbar, gleichgültig, ob ein Überschuss von Indium oder von Tellur gewählt und in letzterem Falle das überschüssige Tellur abdestilliert wurde. Bei Anwendung eines Überschusses von Indium wurde eine Schmelze erhalten, die beim Abkühlen unter Ausbildung großer Krystall-

flächen erstarrte. Die Oberfläche dieser Masse war stahlblau angelaufen.

Aus der Schmelzbarkeit des Tellurids konnte man mit Rücksicht auf die bei Sulfiden und Seleniden gemachten Erfahrungen schliessen, dass jedenfalls kein Derivat des dreiwertigen Indiums vorlag; quantitative Versuche haben dies bestätigt.

Das hierzu benutzte Tellur wurde durch Sublimation in Stickstoff bei 1000° gereinigt. Es bildete dann lange, spitze Nadeln.

Eine gewogene Menge Indium wurde im Stickstoffstrome mit überschüssigem Tellur zusammengeschmolzen und etwa 1 Stunde lang auf 1000° erhitzt. Bei der Vereinigung verdampfte nur wenig Tellur, während bei dem nachfolgenden Glühen deutlich Tellur aus dem geschmolzenen Reaktionsprodukte herausdestillierte. Die Behandlung mit Tellur wurde dann wiederholt; eine Zerkleinerung des Materiales war überflüssig, da eine homogene Schmelze entstand. Die Gewichtszunahme bei der zweiten Einwirkung war unbedeutend. Die Menge des im Maximum von einer bestimmten Menge Indium aufgenommenen Tellurs schwankt etwas. Die Zusammensetzung des Produktes entspricht nahezu der Formel InTe .

0.3044 g In ergaben 0.6770 g Tellurid, entsprechend 55.0% Te;

0.0942 g In ergaben 0.2042 g Tellurid, entsprechend 53.9% Te.

Der theoretische Tellurgehalt von InTe ist 52.62%, der von In_2Te_3 62.49%.

Wir haben es hier also offenbar mit dem Indiummonotellurid, InTe , als Endprodukt der Reaktion zwischen Indium und überschüssigem Tellur zu tun.

Die kleinen Mengen von Tellur, welche die Schmelze über den theoretischen Gehalt hinaus enthält, sind darin wahrscheinlich freigelöst, und daher dürfte auch die vollkommene Entfernung des Tellurüberschusses bei 1000° sehr schwierig sein; denn der Dampfdruck der Tellurlösung muss ja mit ihrer Konzentration stetig abnehmen. Unser Material erlaubte jedoch nicht die Anwendung von höheren Temperaturen.

Das Indiummonotellurid löst sich nicht merklich in Salzsäure, wohl aber in Salpetersäure.

Auch ein niederes Tellurid scheint zu existieren. Das oben genannte Produkt verlor nämlich beim Erhitzen auf 1000° in einem Wasserstoffstrome Tellur, und zwar mehr, als dem Gehalte an überschüssigem, freiem Tellur entsprach (0.6770 g (s. oben), verloren etwa

0.08 g, während nur etwa 0.016 g Tellur über die Formel InTe hinaus darin gelöst waren). Hierbei war keine Bildung von Tellurwasserstoff wahrzunehmen. Das durch Watte filtrierte Gas gab in Indiumacetatlösung keine Fällung; das Wattefilter färbte sich durch Tellurstaub schwarz.

Die von anderer Seite¹ behauptete Entstehung von Tellurwasserstoff aus den Elementen beim Erhitzen ist daher keineswegs als sicher anzusehen, worauf schon früher hingewiesen worden ist.¹

An der Luft oxydiert sich das Tellurid bei etwa 1000° oberflächlich zu einer roten Masse.

Tellurwasserstoff fällt aus Indiumacetatlösung einen rotbraunen Niederschlag, der sich beim Zutritte der Luft sehr rasch unter Abscheidung von schwarzem Tellur zersetzt.

Dafs es sich hier um die Bildung eines Tellurids handelt, ergibt sich daraus, dafs Tellurwasserstoff beim Einleiten in eine indiumfreie Lösung von Natriumacetat und Essigsäure sofort einen schwarzen Niederschlag von Tellur abscheidet.

Der zu diesen Versuchen benutzte Tellurwasserstoff wurde nach ERNYEI² durch Elektrolyse von Schwefelsäure mit einer Tellurkathode gewonnen.

Indium und Phosphor.

Indiumphosphide sind bisher nicht dargestellt worden.

Wir haben Phosphordampf auf metallisches Indium einwirken lassen und dabei einen oberflächlichen Angriff, der sich in Schwärzung zu erkennen gab, konstatieren können; doch kam die Einwirkung bald zum Stillstand, da die Oberfläche sich offenbar mit einer schützenden Haut überzieht.

Das Produkt liefs beim Lösen in Salzsäure einen schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrnehmen.

Reichlichere Mengen eines Reaktionsproduktes ergibt die Behandlung von Indiummonojodid mit Phosphordampf. Die Ausbeute ist jedoch absolut auch hier sehr unbedeutend, so dafs sich die Zusammensetzung noch nicht mit voller Sicherheit ermitteln liefs.

Erhitzt man Monojodid in einem mit Phosphordampf beladenen Strome von Wasserstoff, so bilden sich kleine Mengen einer schwarzen Kruste, aus der sich das unveränderte Monojodid durch Abdestillieren

¹ Vgl. DAMMER, Handbuch d. anorg. Chem. I, S. 717 (1892).

² Z. anorg. Chem. 25 (1900). 313.

entfernen läßt. Die schwarze Masse löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und wird von Salpetersäure anscheinend glatt zu Phosphat oxydiert. Etwas mehr von weißem Stoffe wurde erhalten, als Monojodid mit frisch destilliertem weißem Phosphor unter Wasserstoff eingeschmolzen und einige Stunden im eisernen Schutzrohr auf 400° erhitzt wurde. Der entstandene rote Phosphor wurde dann gleich dem überschüssigen Monojodid durch Destillation im Wasserstoffstrome entfernt. In dem geringen, schwarzen, gänzlich jodfreien Rückstande wurde nach dem Auflösen in Salzsäure der Indiumgehalt bestimmt.

0.1834 g Substanz gaben 0.1698 g In_2O_3 .

Dies entspricht einem Gehalte von 76.6% In, während ein Phosphid der Formel InP 78.74% In enthalten müßte.

Die Versuche sollen mit größeren Mengen noch fortgesetzt werden.

Läßt man Phosphordampf in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Wasserstoff auf Indiumoxyd einwirken, so erhält man graue Reaktionsprodukte, die sich in Salzsäure unter Entwicklung eines in der Hauptsache aus Wasserstoff, ohne Beimengung von Phosphorwasserstoff, bestehenden Gases lösen; die Lösung gibt starke Phosphatreaktion. Es handelt sich hier vielleicht um Phosphate des niederwertigen Indiums. Doch konnten vorläufig noch keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden.

Über Versuche zur Darstellung vom Indium sich ableitender metallorganischer Verbindungen soll später eingehend berichtet werden. Es sei hier nur erwähnt, daß das Indium sowohl Alkyl- als auch Arylverbindungen bildet, von denen die ersteren sich durch groÙe Empfindlichkeit gegen die oxydierende Wirkung des Luftsaauerstoffs auszeichnen, während letztere weit träger reagieren.

Zusammenfassung.

1. Indium läßt sich durch Fällung des Hydroxyds mit Ammoniak und Erhitzen auf 850° im Filtertiegel mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen.

2. Die bei starkem Erhitzen des Oxyds beobachteten Gewichtsverluste werden nur zum kleinsten Teile durch eine Verflüchtigung des Oxyds bedingt; das Sesquioxyd spaltet vielmehr Sauerstoff ab; ein hierbei entstehendes niederes Oxyd krystallisiert regulär.

3. Indiumhydroxyd löst sich merklich in Ammoniak unter Komplexbildung; es bildet auch unter geeigneten Bedingungen sehr beständige kolloide Lösungen.

4. Es wurde die Existenz der Verbindungen InJ , InJ_2 , InS , In_2Se_3 und InTe sicher nachgewiesen, diejenige niederer Selen- und Tellurverbindungen sowie eines Phosphids der Formel InP sehr wahrscheinlich gemacht.

Münster, Chemisches Institut der Universität, Januar 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1910.

Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikategesteine in der Erdrinde.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Mit 1 Figur im Text.

§ 1. Die gewöhnliche Verwitterung.

I. Die Art der Verwitterung.

Die gewöhnliche Verwitterung der Silikate in der Erdrinde findet an der Luft statt, falls mehr oder weniger Luft dabei ist. Die Agenzien sind mechanische und chemische. Eine mechanische Zerbröckelung des Gesteins geht meist vorher und geschieht durch das Gefrieren des eingedrungenen Wassers, dessen Ausdehnung Risse und Spalten verursacht. Die chemische Einwirkung ist erstens eine sehr langsame und höchst geringe Lösung der Silikate, und zweitens eine hydrolytische Wirkung auf dieselben wodurch sich Hydrosole bilden von Kieselsäure und von Alaunerde, und (wenn Eisenoxyd ein Bestandteil des Silikats ist) auch ein Hydrosol von Eisenoxyd. Wie langsam und klein diese Wirkungen auch sein mögen, für eine ganze Erdschicht von einigen Dezimetern sind sie doch bedeutend und bringen eine kleine Menge Kieselsäure und alkalischen Basen (von CaO , MgO , K_2O , Na_2O , NH_3) und Phosphorsäure in Lösung.¹

¹ Vor kurzem hat HASELHOFF quantitativ bestimmt, wieviel Bestandteile von verschiedenen Gesteinsarten (bunte Sandsteine, Gräuwacke, Muschelkalk, Basalt) durch die Einwirkung der Atmosphärien: Sonnenwärme, Kohlensäure, Wasserdampf, Ammoniak, Sauerstoff, Niederschläge aus der Luft usw. aufgelöst werden, und dieselben nicht unbeträchtlich im Laufe eines Jahres gefunden, BIEDERMANN'S *Centrbl. f. Agric. Chem.* 1909, 505—518.

Das „Departement of the interior United States Geological Survey“ hat im Jahre 1908 in einer ausführlichen Arbeit von 668 Seiten alle Daten der Geochemistry publiziert (bearbeitet von FR. WIGGLESWORTH CLARKE), worin die Zusammensetzung der Gewässer von Flüssen und geschlossenen Bassins, von Mineralquellen, Salzschieben, vulkanischen Gesteinen, Produkten der Verwitterung, metamorphischen Gesteinen, Metallerzen, organischen Resten (Torf, Braunkohlen, Steinkohlen usw.) angegeben sind.

Nebst dem Wasser bringt die Kohlensäure, das Ammoniak, die Salpetersäure, welche durch das Regenwasser angeführt werden oder aus der Atmosphäre absorbiert werden, eine lösende oder substituierende Wirkung hervor auf die alkalischen Basen in den Silikaten und auf die Carbonate der Erde. Das Erbleichen der rötlichen Silikatgesteine beruht auf einer Reduktion des Eisenoxyds im Silikat.

Der Sauerstoff der Luft kann das Eisenoxydul in den Silikaten zu Eisenoxyd oxydieren, wodurch das Silikat zersetzt wird. Dieses Eisenoxyd kann mehr oder weniger stark mit den übrigen Bestandteilen des Silikats verbunden bleiben.

Am stärksten lösend wirken die organischen Reste von Pflanzen und Tieren auf die Silikate ein, durch Faulungs- (Gärungs-) und Verwesungsprozesse. Diese Prozesse werden durch Bakterien (Aerobien und Anaerobien) eingeleitet. Dabei bilden sich Humusstoffe aus den organischen Stoffen. Die Humussäuren wirken besonders lösend und reduzierend ein.

Also sind Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Sauerstoff, Fermente, Bakterien miteinander die Agenzien der gewöhnlichen Verwitterung. Die Plagioklasen oder basischen Silikate werden eher und leichter angegriffen als die sauren Silikate, z. B. der Anorthit leichter als der Orthoklas. Auch der Bau der Silikate macht dafür einen Unterschied. Der Mikroklin z. B. verwittert schwerer als der Orthoklas; jedoch das können wir nicht erläutern, noch weniger erklären.

Bei der gewöhnlichen Verwitterung können auch Neubildungen entstehen, z. B. der Feldspat kann übergehen in Muskovit (Magnesiumglimmer), der Biotit (Kaliumglimmer) in Chlorit, der Olivin des Basalts in Talk, der rhombische Pyroxen in Bastit usw.

II. Die Produkte der gewöhnlichen Verwitterung.

Das Produkt der gewöhnlichen Verwitterung ist der Ton, von dem Kaolin als gewöhnlicher Ton zu unterscheiden. Sie ist noch nicht genügend näher untersucht.

Wenn er fein gerieben und dabei so viel als möglich fein verteilt ist, besteht er:

I. Aus einem noch unverwitterten Teil, also aus Quarzteilen und krystallinen oder krystallinisch umgebildeten Teilchen von Silikaten. Diese sind chemische Verbindungen von SiO_2 , Al_2O_3 und Basen, die chemischen Formeln entsprechen. Die Menge wäre zu

bestimmen durch die Summen von **A** und **B** (siehe Tabelle 1 u. 2, S. 325) von den Zahlen der Bauschanalyse zu subtrahieren.

II. Aus einem nicht allein mechanisch, sondern auch chemisch verwitterten Teil, welcher kolloidal (oder wenigstens amorph) ist, und also eine absorptive Verbindung von SiO_2 , Al_2O_3 und auch mehr oder weniger von alkalischen Basen ist. Diese Verbindung entspricht gar keiner chemischen Formel.

Die frühere Analyse des Tons war also eine bedeutungslose Bauschanalyse. Obschon von Anfang an die Tonalysen in die Bestandteile SiO_2 , Al_2O_3 und die Basen CaO , MgO , K_2O , Na_2O nebst Fe_2O_3 (FeO) und H_2O bestimmt sind, hat man sich in bezug auf ihre Zusammensetzung nicht weiter bekümmert und sich nicht gefragt, wie die Bestandteile miteinander verbunden waren. Man hat keine Versuche angestellt über die Lösungsmittel, Säuren und Alkalien, die verschiedenen Auszüge, die Konzentration oder die Verdünnung derselben, der Zeitdauer und die Aufeinanderfolge der Lösungsmittel.

Erst in der allerletzten Zeit hat man darauf etwas genauer acht gegeben und eine Trennung der verwitterten und unverwitterten Teile und der verwitterten Silikate versucht. Ich habe selbst einige Tone mit Salzsäure verschiedener Konzentration und mit heisser konzentrierter Schwefelsäure untersucht und die gelösten Basen bestimmt. Sie ergaben für **A**:

(S. Tabelle 1, S. 325.)

Die Menge Basen in **A** ist also nicht zu vernachlässigen. Werden sie der Alaunerde addiert, weil sie auch die Kieselsäure mehr oder weniger binden, so erniedrigen sie die Verhältniszahl nicht unbedeutend, z. B. im Ton der Zuiderzee und des Y (nach Abzug des Kalks der Carbonate, Sulfate und Silikate) von 1:4 auf 1:3 $\frac{1}{2}$. Der Wassergehalt in **A** und in **B** ist nicht bestimmbar. Der Gehalt an Basen und an Eisenoxyd ist Ursache, daß **A** durch Glühhitze schmelzbar ist. Denn die Schmelzbarkeit von **A** wird gröfser, je nachdem der Gehalt der Erde daran gröfser ist. In demselben Mafse nimmt die Fruchtbarkeit von **A** zu, je nachdem **A** reicher an Kali ist. Ferner in **B**:

(S. Tabelle 2, S. 325.)

Wenn die geringen Mengen alkalische Basen in **B** bei der Alaunerde in **B** addiert werden, dann ist der Einfluss auf die Ver-

Tabelle 1.

Schwere Tone	Zuiderzee u. Y noch mit Brack- wasser getränkt	Dollard Polder und 3 Polder in Süd-Beveland	Ton, Java, Resi- denz Rembang bei der Kening	Flufston Surinam an der Küste	Vulkanischer Ton rote graue	Vulkan. Ton Java, Residenz Paseroean	Leichte Tone Zuiderzee, noch mit Brackwasser getränkt
CaO	Ein oder mehr % als Carbonat 0.5 % oder weniger als Sul- fat, u. als Silikat	Ein oder mehr % als Carbonat 0.5 % als Sulfat und als Silikat	10.2 % als Car- bonat 0.1 % als Sulfat 1.2 % als Silikat	Kein Carbonat 0.02 % als Sulfat 0.04 % als Silik.	Kein Carbonat 0.1 % als Sulfat 0.6 % als Silikat	Kein Carbonat 0.5—1.7 % als Silikat	6.8 % Carbonat 1.1 % als Sulfat 0.72 % als Silik.
MgO	1.2—1.7 %	0.8—1.3 %	0.67 %	1.17 %	0.4 %	0.6 %	0—0.1 %
K ₂ O	1.1—1.2 %	1.0—1.3 %	0.62 %	1.1 %	0.24 %	0.37 %	0.25—0.5 %
Na ₂ O	0.1—0.2 %	0.1—0.2 %	0.48 %	0.2 %	0.15 %	?	0.1—0.2 %
Fe ₂ O ₃	4.72 %	4.5—5.0 %	4.82 %	4.5—5.3 %	6.9 %	8.65 %	1.97 %

Das Eisenoxyd ist größtenteils frei anwesend. Es ist nicht zu bestimmen, wie viel an SiO₂ gebunden ist.

Tabelle 2.

	Fette Tone, Zuiderzee und Y mit Brack- wasser getränkt	Fetter Flufston, Java Residenz Rembang, bei der Kening	Fetter Flufston Surinam an der Küste	Vulkan. fetter Flufs- ton, Sumatra Deli rotfarbig	Zavel-Ton, Zuiderzee und Y mit Brackwasser getränkt
CaO	0.04—0.05 %	0.04—0.1 %	0.01 %	0.05 %	0.04—0.05 %
MgO	0.08—0.10 %	0.04—0.07 %	0.06—0.11 %	0.07 %	0.11—0.10 %
K ₂ O	0.04—0.06 %	0.2 %	0.17—1.4 %	0.16 %	0.13—0.28 %
Na ₂ O	0.05—0.15 %	0.08 %	0.02 %	0.05 %	0.04—0.05 %
Fe ₂ O ₃	0.23 %	0.20 %	0.4 %	0.13 %	0.19 %

hÄltniszahl der Mol SiO_2 auf 1 Mol ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Bases}$) verschwindend klein und wird also fast nicht erniedrigt.

Die Basen in **B** sind sehr stark gebunden, chemisch (oder teilweise auch absorptiv), sie sind für die Auflösungsmittel im Ackerboden unzugänglich, und darum ist dieser Teil des Bodens unfruchtbar, wie der echte Kaolin lehrt.

Die Untersuchung von neun Bodenarten mit konzentrierter kochender Salzsäure und mit erhitzter konzentrierter Schwefelsäure hat ergeben, daß der verwitterte Teil zweierlei Silikate enthält:

1. Ein Silikat **A**, löslich oder besser gesagt zersetzbar durch Salzsäure, die Verhältniszahl zwischen Al_2O_3 und SiO_2 beträgt bei fetten (schwerem) Ton:

Ein Mol. Al_2O_3 auf eine Anzahl Moleküle SiO_2 , welche kleiner ist als 6 Mol., aber nicht kleiner als ± 2.9 Mol.

Die Verhältniszahl zwischen Al_2O_3 und SiO_2 beträgt bei leichtem (Zavel) Ton $1 : \pm 5$ bis $1 : \pm 3$.

Der Wassergehalt dieses Silikats ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Es ist schmelzbar, weil es dafür genug Eisenoxyd und Basen enthält.

2. Ein kaolinartiges Silikat **B**,¹ welches in Salzsäure unlöslich und nicht zersetzbar, aber durch konzentrierte Schwefelsäure bei Erhitzung wohl zersetzbar ist und worin die Verhältniszahl sich der Zahl $1 : 2$ mehr oder weniger nähert. Das ergibt sich aus der folgenden Tabelle 3 (S. 327) mit Analysen von neun Bodenarten.

Diese von mir gemachten Analysen sind noch wenige. Sie umfassen eine noch viel zu kleine Zahl von Ackerbodenarten und von Lokalitäten, um daraus allgemein geltende Schlüsse abzuleiten.

Die Analysen von schwerem und leichtem Geschiebelehm (X und XI) sind von Dr. G. H. LEOPOLD ganz nach meiner Methode gemacht, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Seine Verhältniszahlen stimmen mit den meinigen überein.

Wie die Tabelle angibt, schwankt die Verhältniszahl von **A** zwischen weiten Grenzen, abhängig von dem Grad der Verwitterung. Die Verhältniszahl von **B** schwankt zwischen den Grenzen $1 : 2.8$ und $1 : 2.0$.

¹ Dieses Silikat **B** nenne ich kaolinartig, 1. weil es dem Verwitterungssilicat der Porzellanerde, in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung, und also mit dem echten Kaolin übereinstimmt; 2. weil es eine Verhältniszahl besitzt, die sich der Zahl $1 : 2.0$ nähert und weil es im Porzellanofen nicht schmilzt.

Tabelle 3.

Bodenarten	Lokalität	A		B	
		% Al_2O_3 gelöst in Salzsäure	Verhältniszahl der Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3	% Al_2O_3 gelöst in Schwefelsäure	Verhältniszahl d. Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3
I. Zavelton	Middellstum. Prov. Gron.	5.8	± 5.0	5.9	2.2
II. Zavelton (mit Meerwasser ge- tränkt)	Zuiderzee	2.6	± 5.8	5.0	2.2
III. Vulkanisch. Ton	Java, Residenz Pasoeroean	18.5	3.0	1.4	2.2
		17.2	2.9	3.0	2.2
		16.4	2.9		
IV. Löss	Prov. Limburg- Niederlande	4.0	3.7—3.4	1.7	2.0
V. Fette(schwere) Ton mit Brack- wasser getränkt	Zuiderzee und Y	6.2	± 4.0	5.0	2.6—2.7
VI. Fette (schwere) Ton	Java (Resid. Rem- bang bei d. Kening)	6.9	3.0	4.2	2.05
VII. Fette (schwere) Ton	Surinam (Meeres- küste) kurz in Kultur	12.0	2.8—2.7—2.1	8.8	2.0
VIII. Fette (schwere) Ton (anderes Muster als VII)	Surinam "	11.6	2.8—2.7	7.9	2.0
IX. Fette (schwere) Ton	Surinam (Meeres- küste) lang in Kultur	10.9	2.76	11.7	2.03
X. Geschiebe Lehm (fett) ¹	Prov. Gelderland (Niederlande)	8.64 5.06	3.6 3.8	6.47 5.29	2.1 2.45
XI. Geschiebe Lehm (zavelich) ¹	Prov. Drenthe (Niederlande)	3.06	3.4	1.87	2.8

Der schwere Ton von den frischen Anschlammungen des Meeres in dem Zuiderzee-Busen und in dem noch engeren Teil desselben, das Y, wurden darum noch einmal möglichst genau untersucht. Dadurch wurden wieder in der Tabelle 3 erhalten die Verhältniszahl 1 ± 4.1 für A und $1:2.6—2.7$ für B. Die Zahlen sind jedoch nur annähernd genau.²

¹ Diese Analysen sind von Dr. LEOPOLD gemacht.

² Sie kennen schwerlich sehr genau sein, weil die Bestimmungen der Kieselsäure und der Alaunerde auch nur annähernd genau sein können. Erstens kann man die Erde nur annähernd mit Salzsäure erschöpfen. Im obigen Ver-

Die Mengen jedoch von *A* und von *B*, die in verschiedenen Bodenarten gefunden worden sind, laufen weit auseinander, wie aus

sich wurden 3 g fein geriebene Erde mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure (von 1.2 spez. Gew.) während $\frac{1}{4}$ Stunde ausgekocht. Um diese Ausziehung zu wiederholen, wurde die Säure soweit möglich klar abgegossen, wieder 50 ccm konzentrierte Salzsäure zugegossen, und wieder während $\frac{1}{4}$ Stunde ausgekocht. Für eine zweite Wiederholung wurde das klare Abgießen, zugiessen von 50 ccm konzentrierte Salzsäure und das auskochen während einer $\frac{1}{2}$ Stunde wiederholt. Nach der ersten, oder nach der zweiten Wiederholung, wurde die rückständige Säure, welche in der Erde verblieben war, mit Natronlauge genau abgestumpft, und die Erde während 5 Minuten mit 50 ccm Natronlauge von 1.04 spez. Gew. bei 50—60° digeriert, um die nicht gelöste (jedoch bei der Zersetzung durch Salzsäure abgeschiedene) Kieselsäure wieder in Lösung zu bringen. In den Salzsäuren und Natronlösungen wurde die Alaunerde und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

Als die Ausziehung von 3 g (Probe I) mit Salzsäure zweimal wiederholt war, wurde 39.55 % der Erde unzersetzt erhalten. Als die Ausziehung einer zweiten (Probe II) nur einmal stattgefunden hatte, wurden 48.34 % unzersetzt erhalten. Als die Ausziehung noch einmal wiederholt war, wurde 43.08 % unzersetzt erhalten.

Eine Probe von 3 g fetter (schwerer) Ton aus dem Y ergab nach zweimaliger Ausziehung mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure bei Kochhitze 43.95 % unzersetzte Erde.

Nach der Ausziehung mit Salzsäure der 10—20 ccm konzentrierte Schwefelsäure, bei einer Erhitzung etwas unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure, und lange genug um die Säure möglichst einzudampfen. Die rückständige Menge Säure in der Erde wurde genau abgestumpft mit Natronlauge, und die Erde wieder während 5 Minuten mit 50 ccm Natronlauge von 1.06 spez. Gew. bei 50—60° digeriert, um die durch die Schwefelsäure aus dem Silikat abgeschiedene Kieselsäure in Lösung zu bringen. Die gelösten Mengen Kieselsäure und Alaunerde wurden wieder wie gewöhnlich bestimmt.

Gefunden wurden die Verhältniszahlen:

Zuiderzee-Ton.		
	<i>A</i>	<i>B</i>
Probe I	1 : 4.2	1 : 2.69
Probe II. Erster Auszug . . .	1 : 3.9	
Zweiter Auszug . . .	1 : 4.3	1 : 2.60
Y-Ton.		
	1 : 4.2	1 : 2.72

Es gibt noch zwei Ursachen mehr, warum die Bestimmung der Alaunerde und der Kieselsäure, welche aus den verwitterten Silikaten durch die Säuren abgeschieden wird, nicht genau sein kann. Die Erde muß für die Ausziehung fein verteilt werden und darum sehr fein gerieben sein. Das bringt den Nachteil mit, daß diese feinsten Teile, insofern sie noch unverwitterte Silikate enthalten, mehr oder weniger durch die Säuren angegriffen und zersetzt werden

der folgenden Tabelle 4 hervorgeht, welche das Verhältnis zwischen beiden Mengen angibt, wenn die Menge *b* sich auf die Einheit bezieht.

Tabelle 4.

	<i>b : a</i>
Löss	1:2.4
Schwere Tone, Java-Alluvium bei der Kening	1:1.6
Leichte Tone, Geschiebe Lehm aus der Provinz Drenthe	1:1.6
Schwere Tone, Surinam; kurz in Kultur	1:1.5
Schwere Tone, Surinam; anderes Muster	1:1.46
Schwere Tone, Geschiebe Lehm aus Gelderland	1:1.3
Schwere Tone aus dem Zuiderzee; Meeresalluv.	1:1.24
Leichte Tone, Middelstum. Zavelboden	1:0.98
Schwere Tone, Geschiebe Lehm aus Gelderland	1:0.95
Leichte Tone aus dem Zuiderzee; Zeealluv.	1:0.86
Schwere Tone, Surinam, an der Küste; lange in Kultur	1:0.85

Diese Verhältnisse beweisen, daß die Erden der Tabelle 3 in einem mehr oder weniger fortgeschrittenen Zustand der Verwitterung sich befinden.

Besonders der vulkanische Ton gibt sehr verschiedene Ergebnisse; der Ton von Pasoeroean enthält viel *A*, doch sehr wenig *B*. Der Ton aus dem Distrikt Deli auf Sumatra gibt: in sehr verdünnter Salzsäure löslich:

1.57 Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:1 in *A*

In halber Salzsäure löslich (konzentr. auf Wasser):

5.87% Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1: ± 2.2 in *A*.

In konzentrierter Salzsäure löslich:

19% Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:2.2 in *A*.

In konzentrierter Schwefelsäure löslich:

1.20% Al_2O_3 in *B*.

und ihre Alaunerde gelöst, und ihre Kieselsäure abgeschieden wird und durch die Digestion mit Natronlauge auch gelöst wird. Die zweite Ursache der oben erwähnten Ungenauigkeit liegt auch darin, daß durch die zwei Digestionen mit der Natronlauge von 1.04 spez. Gew. (jedesmal während 5 Minuten) die Opalkieselsäure, welche in der Erde ist und nicht zu den verwitterten Silikaten der Erde gehört, mehr oder weniger in Lösung kommt und die Verhältniszahl von 1 Mol. Al_2O_3 auf die gefundenen Moleküle SiO_2 zu viel erhöht. Durch alle diese Ursachen sind die Verhältniszahlen ziemlich ungenau und nur als angenäherte zu betrachten.

Der vulkanische Ton von Gondang Legie (im Distrikt Malang), in der Nähe der Vulkane der Smeroe und der Kloet, ergab viel **A**. In konzentrierter Salzsäure löslich:

7.28% Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:2.2 und wenig **B**.

In konzentrierter Schwefelsäure löslich:

0.25% Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:2.1.

Jedoch, wie oben schon gesagt, die Zahl der analysierten Böden von verschiedener Zusammensetzung und von verschiedenen Lokalisationen ist viel zu gering, um daraus allgemeine Schlüsse zu folgern.

Das einzig Sichere, das bis jetzt daraus hervorgeht, ist, daß erstens: bei der gewöhnlichen Verwitterung **A** und **B** in verschiedenen Verhältnissen gebildet werden; zweitens: daß die Verhältniszahl der Mol. SiO_2 auf 1 Mol. gelöste Al_2O_3 bei **A** herabkommt von 1:6 bis 1:±2.7:1; drittens: daß bei **B** die Verhältniszahl der Mol. SiO_2 auf 1 Mol. in Salzsäure unlösliche, jedoch in heißer konzentrierter Schwefelsäure lösliche Alaunerde herabkommt von 1:2.7 auf 1:2. Bei dem echten Kaolin geht das Silikat **B** mit der Verhältniszahl 1:2 über in krystallinischen Kaolinit. Für die gewöhnliche Verwitterung ist dieser Übergang des Silikats **B** noch nicht beobachtet und also nicht bewiesen worden.

Es ist jetzt wichtig, daß B. FACH, R. LENZ und H. G. SCHERING vor kurzem (1908) die Zusammensetzung bestimmt haben von den Silikaten, welche sie mit Salzsäure und darnach mit heißer konzentrierter Schwefelsäure an einigen Bodenarten ausgezogen und analysiert hatten, also die Teile A und B.

FACH fand die Verhältniszahlen:

	A	B
Roterde von Volosca	1:2:1.2	1:2:1.5
„ „ Neu-Guinea	1:1:2.5	1:2:2.2
Bohnerz von Nimburg	1:1.2:3	1:2:1.5
„ „ Emmendingen	1:1.2:3	1:1.5:1.5
„ „ Delsberg		1:1.5:1.5
„ „ Münster		1:1.7:1.6

LENZ fand die Verhältniszahlen:

Laterit von Soeban Cladi	1:3.18	1:2.14:1.73
„ „ Bolivia	1:2	

Lateritsandstein enthält kein Hydragillit.

Laterit in Sandstein 1:2.2 (verdünnte Salzsäure).

SCHERING fand die Verhältniszahlen:

Löss von Wasenweiler	1:4.2	(verdünnte Salzsäure)	
„ „ Ringsheim .	1:3.4	„ „	
„ „ Göttenheim .	1:4.8		1:2.6 : 1.6
„ „ „ .	1:3	(konz. Salzsäure)	
Gneislehm von Sternwald	1:1.6		1:1.86:1.

Diese Verhältniszahlen scheinen meine Ergebnisse für *B* zu bestätigen. Die von *A* stimmen mit den meinigen überein, insofern wenigstens die lateritischen Teile nach LENZ meine Verhältniszahl unter 1:2 aufweisen.

Dem Ton ist eine gröfsere und kleinere Knetbarkeit eigen. Man unterscheidet Tone, welche knetbar genug sind, um unmittelbar für die Töpferei verwandt werden zu können, von den Tonen, welche erst durch eine eigentümliche Behandlung dafür fähig gemacht werden müssen. Auf diese Plastizität komme ich später ausführlicher zurück.

Ein weites Feld für eine bessere und tiefer eingehende Untersuchung des Tones, welche ihre Zusammensetzung und ihre Natur aufklären kann, liegt noch nicht vor und müssen wir abwarten.

§ II. Die sekuläre Verwitterung.

Die gewöhnliche Verwitterung ist, wie oben auseinander gesetzt ist, eine Umänderung von krystallinen Gesteinen in kolloidale Produkte, Hydrosols und Hydrogels, welche durch Salzsäure getrennt werden können in Lösungen von *A*, von *B* und ein noch unverwitterter Teil.

Jedoch es bestehen auch Änderungen, welche erst nach längerer Zeit stattfinden. Dadurch können die kolloidalen Produkte wieder krystallinisch werden. Dann bilden sich unter dem Einflusse vieler Jahre oder Jahrhunderte Wirkungen bei konstantem Druck, bei konstanter Temperatur, und bei konstanter Einwirkung von Lösungen, welche mehr oder weniger reich an Kieselsäure, an Al_2O_3 , an CaO , an MgO oder anderen Basen sind. Diese Wirkungen erzeugen Metamorphosen in den Silikaten oder Verbindungen, wodurch andere Verbindungen entstehen.

Die Verwitterungsprodukte von bestimmten Mineralen in den Gesteinen können dabei wieder andere Minerale bilden. So kann

der Kaolin, der ursprünglich ein amorphes Verwitterungsprodukt des Granits, des Syenits, Quarzporphyrs ist, zum krystallinen Kaolinit werden. So machen verschiedene neugebildeten Minerale den Eindruck, als ob ein gewisses Mineral in dem verwitterten Gestein in dieses neugebildete Mineral verwandelt ist; z. B. der Feldspat in Muscovit,¹ der Biotit² in Chlorit, der Olivin in Talk, der rhombische Pyroxen in Bastit.³ Wenn mehrere Minerale entstanden sind bei der sekulären Änderung dann kann das neugebildete Gestein den Habitus eines bekannten Gesteins anzeigen, z. B. von Melaphyr, von Serpentin, von Grünstein, von Saussurit, von Sericit. Man kann also mit CORNU von Melaphyrbildung, von Grünsteinbildung, von Talkbildung, von Serpentinisierung, von Sericatisierung sprechen. CORNU hat zuerst im Jahre 1908 diese Umbildungen oder Verwitterungen unterschieden und deutlich ans Licht gestellt.

Bei den sekulären Wirkungen kann die Temperatur konstant höher und die Wirkung also thermal sein, sowie bei der Bildung von Grünstein, von Talk, Saussurit und Sericit. Auch ist in dieser Hinsicht eine Zeolithbildung merkwürdig. Es scheint, daß die Zeolithe meistens auf diese Weise gebildet sind, z. B. wenn römisches Mauerwerk in den Thermen von Plombières (in den Vogesen) während Jahrhunderten der Wirkung von Thermalwasser ausgesetzt sind. In diesem Mauerwerk sind gefunden die Zeolithe: Chabasit, Philippsit, Natrolith, Apophyllit.

Kunstmäßig sind diese Zeolithe nachgeahmt von WÖHLER im Jahre 1848, später durch DOELTER. Die natürlichen Zeolithe werden dafür erst fein pulverisiert, in Wasser bei 120—160° aufgelöst, darnach langsam abgekühlt, wobei sie auskrystallisierten. Auch aus den vorher abgewogenen Mengen Säuren und Basen hat man sie bei langsamer Abkühlung erhalten.

In diesen kunstmäßigen Zeolithen kommt natürlich keine Fluorverbindung vor, was dagegen bei der natürlichen Bildung für eine thermale Bildung spricht.

Alle diese Bildungsarten beweisen, daß der echte Kaolin kein Verwitterungsprodukt ist, sondern ein pneumatotisch thermales Umsetzungsprodukt.

¹ Magnesiaglimmer.

² Kaliglimmer.

³ oder Letullerspat, ein krystallinisches Ferromagnesium-Silikat (mit etwas Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CaO usw.).

§ III. Die lateritische Verwitterung.

I. Die Entdeckung der freien Alaunerde im Ackerboden.

SCHLÖSING hat am Ende des vorigen Jahrhunderts das Vorkommen der freien Alaunerde im Ackerboden in Madagaskar beobachtet und beschrieben. H. und F. WÜRTH haben zuerst das Entstehen des Minerals Hydrargillit aus basaltischen Dioriten in Englisch-Indien beschrieben. Doch erst MAX BAUER hat im Jahre 1898¹ durch seine Untersuchungen über den Boden der Seychellen-Inseln den Übergang von Diorit und von Granit in krystallinischen Hydrargillit die Natur des Laterits festgestellt, und dessen Zusammenhang mit dem Beauxit beleuchtet. WÜRTH hat das später auf edelmütige Weise anerkannt, wie MAX BAUER das auf Seite 74 seiner Schrift mitteilt.²

Eine Bodenart unter dem Namen Laterit ist seit Anfang des vorigen Jahrhundert bekannt. BUCHENAN HAMILTON hat sie als einen roten Ton beschrieben, ohne ihre Zusammensetzung zu nennen. Sie ward erst irrtümlich für vulkanisch gehalten, und hat man irrtümlich gemeint, daß die rote Farbe, welche das Eisenoxyd ihr gibt, ein eigentümliches Merkmal des Laterits war. Obwohl die meisten Lateriten eine rote Farbe haben, kommen doch auch graufarbige Laterite vor.

Die Bodenart ist in den Tropen sehr allgemein verbreitet. TELLO schätzt das Lateritvorkommen auf ca. 45% der Erdoberfläche, in Afrika auf 49%, in Asien auf 16%, in Südamerika auf 45%. Es wird in allen Formationen gefunden, alluvial und eluvial.

II. Bildung und Zusammensetzung des Laterits.

Die lateritische Verwitterung ist eine Fortsetzung der gewöhnlichen Verwitterung.

Bei der gewöhnlichen geht das Gestein in gewöhnlichen Ton über, welcher besteht: 1. aus einem in Salzsäure zersetzbarem Aluminiumsilikat *A*; 2. aus einem in Salzsäure unlöslichen, aber in konzentrierter Schwefelsäure zersetzbaren Aluminiumsilikat *B*. Das erste hat eine Verhältniszahl, deren Grenze ungefähr bei 1:3 liegt. Das zweite hat eine Verhältniszahl, welche zwischen 1:2.5 und 1:2 liegt.

¹ Beiträge zur Geologie der Seychellen-Inseln und besonders zur Kenntnis des Laterits. (Neues Jahrb. für Miner. usw. 1898, Bd. 2, S. 192.)

² Beitrag zur Kenntnis des Laterits, insbesondere dessen von Madagaskar. Neues Jahrbuch für Miner. usw. Festband (1907, S. 33—90).

Wenn dagegen die Verhältniszahl von dem Silikat *A* sinkt unter 1:3 und dessen Löslichkeit in Salzsäure zunimmt (insofern die Salzsäure verdünnter und weniger erwärmt sein darf, um das Silikat zu lösen), so geht die Verwitterung je nachdem in eine Lateritische über. Das Endprodukt der lateritischen Verwitterung ist SiO_2 -freie Al_2O_3 . Wenn diese krystallinisch geworden ist, so bildet sie das Mineral Hydrargillit in monoklinen Krystallen, feinkörnigen Aggregaten von blattförmigen Nadeln, welche schwerlöslich in konzentrierten Säuren sind. Ihre Formel ist $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Lateritbildung findet an der Oberfläche der Erdkruste statt. Sie geht tiefer durch als die gewöhnliche Verwitterung, jedoch nicht tiefer als ungefähr 10 m, indem die Kaolinbildung bis 100 m und mehr geht.

Welche Agenzien und welche Umstände die lateritische, in Unterscheidung von der gewöhnlichen Verwitterung hervorbringen, ist noch nicht erklärt, ja selbst noch nicht mit Sicherheit beobachtet. Ebensowenig ist bekannt, wodurch die Bildung der gewöhnlichen Verwitterungsprodukte aufhören und in eine Laterisierung übergehen kann.

In der Natur treffen wir die Laterisierung in allerhand Stadien an, sowohl wenn die Verhältniszahl nur wenig unter 1:3 herabgekommen ist, als wenn sie 1:0 beträgt. Wir müssen das so verstehen, daß das Laterit auf primärer Lagerstätte nicht aus einem Silikat besteht mit einer einzelnen Verhältniszahl, sondern aus einer Reihe von verwitterten Teilen, deren Verwitterung in verschiedenen Stadien fortgeschritten ist, und je nachdem mehr oder weniger in Salzsäure löslich ist. Man kann also durch Lösungsmittel (verdünnte und zunehmend stärkere Lauge oder Säure, schliesslich konzentrierte heisse Schwefelsäure) eine Trennung der Silikate im Laterit bekommen, und diese nacheinander in Lösung erhalten, z. B. mit Verhältniszahlen 1:0.7, 1.0, 1.6, 1.7, 2.0, 2.2 (siehe unten, die Laterite III—XII, S. 335—337).

Wenn die Erde aus einer sekundären Lagerstätte stammt, hat man mehr Aussicht, nur eine Verhältniszahl anzutreffen, weil die Erde durch Wasser fortgeführt ist, und mehr Teile das nämliche spezifische Gewicht besitzen, und also nur zu einem Silikat gehören.

Wenn die Verhältniszahl 1:2 gefunden ist, kann das Silikat nur dann echter Kaolin sein, wenn es in Salzsäure unlöslich und in heisser konzentrierter Schwefelsäure zersetzbar ist. Es kann auch zu *A* (siehe oben S. 324) gehören, oder zu *B*, jedoch dann muß

es teilweise in Salzsäure löslich, teilweise in konzentrierter Schwefelsäure zersetzbar sein. In diesen drei Fällen ist jedoch die Verhältniszahl nur eine zufällige, nicht scharfe Zahl.

Man hat auf diese Trennung der Verwitterungssilikate früher keine Acht gegeben. Ich habe es zuerst bei den Analysen der Lateritböden und gewöhnlichen alluvialen Böden in den Niederlanden, in Java und Sumatra getan. Jetzt hat auch MEIGEN angefangen (und ist durch drei seiner Schüler nachgefolgt), absonderlich zu analysieren, was durch Salzsäure und was durch Schwefelsäure zersetzt und in Lösung gebracht wird.

III. Beispiele von analysierten Lateriten.

In dieser Zeitschrift (Band 42, 1904, S. 305—314) habe ich schon früher die Analysen von vielen Lateriten mitgeteilt. Sie sind die folgenden:

Die Erden I und II. Zwei Lateriten auf den Seychelleninseln von MAX BAUER,¹ und nachher mit übereinstimmenden Ergebnissen von mir analysiert.² Darin ist der Diorit und auch der Granit fast vollständig in krystallinisches Hydrargillit mit Hinterlassung des Quarzes (in dem Granit) übergegangen.

Beide enthalten noch eine kleine Menge eines Aluminiumsilicats, das wasserhaltig ist und in verdünnter Säure löslich, also kein Diaspor ist, wie BAUER erst meinte. Der Wassergehalt war für die Formel $\text{Al}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur wenig zu klein (nur 0.3% für Dioritlaterit, und nur 0.24% für Granitlaterit), wenn alle Al_2O_3 als Hydrargillit berechnet war. Diaspor ist sehr schwer löslich in heißen konzentrierten Säuren, und hält das Wasser sehr stark gebunden.

Die Erde III.³ Ein Lateritboden aus Surinam (Distrikt Nickerie), grösstenteils in Hydrargillit übergegangen, nämlich ein Dioritlaterit mit 33.1% Fe_2O_3 . Der Hydrargillit war hier mikroskopisch sichtbar. Das stark gebundene Wasser genügte für den Hydrargillit und Limonitgehalt.

Die grosse Mehrzahl jedoch der Laterite ist hier teilweise verwittert und enthält für eine grössere oder kleine Menge Silikate, die Verhältniszahlen besitzen > 3 , oder < 3 auf 1 Mol. Al_2O_3 . Dazu gehören:

¹ Neues Jahrb. für Miner. 1898, Bd. 2, S. 168.

² Z. anorg. Chem. 41 (1904), 273—81 u. 311; Tabelle 19 u. 20.

³ Am rechten Ufer der Fallawatra, in der Nähe des Cremerwasserfalls.

Die Erden IV,¹ V², VI:³ Drei Dioritlaterite aus Surinam, von einer sekundären Lagerstätte, reich an Eisenoxyd, deren Silikat eine Verhältniszahl besitzt 1:1.4—1.7, und deren Verwitterung schon ziemlich weit fortgeschritten ist.

Die Erde VII. Sie ist Granitlaterit aus Surinam, ein grauer Ton, der teilweise (für 8.6⁰/₀ der Alaunerde) ganz laterisiert zu Hydrargillit; teilweise (für 7⁰/₀ der Alaunerde) eine Verhältniszahl besitzend von 1:1.1, teilweise (für 20.9⁰/₀ der Alaunerde) zu plastischen Ton geworden.

Dieser Ton ist zersetzbar durch Salzsäure und durch Schwefelsäure und hat für beide Teile die Verhältniszahl 1:1.6. Der Ton macht den größten Teil der Erde aus.

Dieser Granitlaterit liegt auf primärer Lagerstätte und enthält nur 3.3⁰/₀ Fe₂O₃. Der Gehalt von 13.5⁰/₀ stark gebundenes Wasser und nur 3.25⁰/₀ schwach gebundenes Wasser beweist, daß die 8.6⁰/₀ in verdünnter Lauge lösliche Alaunerde fast ganz Hydrargillit gewesen ist. Weil der Eisenoxydgehalt gering ist, so ist auch die Farbe der Erde nicht rot, sondern grau. Es erhellt daraus wieder, daß der Laterit nicht immer eine rote Farbe besitzt.

C. G. DUBOIS hat in Surinam auch viele Lateritknollen gefunden, die noch viel durch die Verwitterung abgeschiedene Kieselsäure enthalten und imprägniert sind mit Chalcedon; auch Öolithbildungen, welche reich sind an sekundärer Kieselsäure.

MAX BAUER erwähnt auch, daß Hydrargillit sich bisweilen aus wässerigen Lösungen, wenn diese reich an Alaunerde sind, absetzen kann; zu gleicher Zeit mit der Verwitterung von Gesteinteilen zu Hydrargillit.

Die Erden VIII und IX. Auch in Sumatra, in der Landschaft Deli kommt aus Diorit entstandenes lateritisches Alluvium vor, als eine rote Erde.⁴ Alle Extrakte (mit Lauge oder verdünnter Säure) geben die Verhältniszahl 1:1; das Extrakt mit starker Salzsäure gibt die Zahl 1:1.8. Das Alluvium von grauer Erde⁵

	Durch Säuren zersetzt	Gehalt an Fe ₂ O ₃
¹ Die Erde IV lag in der Nähe des Avenovero Falles	71 ⁰ / ₀	17.7 ⁰ / ₀
² Die Erde V lag am Ufer eines Baches, an d. linken Ufer der Blanche Marie	90	11.8
³ Die Erde VI lag am Ufer eines Baches nördlich von der Blanche Marie	74	42.9
⁴ Siehe die Analyse; Ebend. S. 360, Tabelle 12.		
⁵ Siehe die Analyse; Ebend. S. 368, Tabelle 13.		

gibt für das Extrakt mit verdünnter Säure die Zahl 1:1.8 und mit starker Salzsäure die Zahl 1:2.7.

Die Erden X, XI, XII. Schließlich liefern die Padaserden auf Java Beispiele von lateritischer Verwitterung. Diese Böden sind durch die Eruptionen von Vulkanen entstanden. Sie stimmen mit den sogenannten ortsteinartigen Böden des Diluviums in Holland (holländisch Oergronden) überein, denn sie enthalten ebenso wie diese eine Absetzung von Eisenoxyd und von basischen Verwitterungssilicaten. Diese Absetzungen machen den Boden so hart, daß sie für die Urbarmachung oft mit Spaten gebrochen werden müssen. Es gibt gelbe,¹ rote² und braune³ Padas. Der gelbe enthält schon Hydrargillit, der braune ist in der lateritischen Verwitterung am wenigsten fortgeschritten.

IV. Das allgemeine Vorkommen der Lateriten.

Die Lateritböden kommen in den Tropen allgemein vor, auch in den Subtropen. Sie werden gefunden in Amerika, Surinam und Brasil, auf den Bermudainseln im Atlantischen Ozean, an den Küsten von West- und von Ostafrika, auf Madagaskar, auf den Seychelleninseln, in Englisch-Indien, auf Sumatra, Java, Celebes, Australien, Neu-Guinea usw., wie sich aus der untenstehenden Liste ergibt.⁴

¹ Aus der Residenz Preanger, Distrikt Bandung, S. 307, Tabelle 9. Er enthält 4 % Hydrargillit, 1.9 % Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:0.9 und 9 % Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1: ± 2.5 .

² Aus der Residenz Preanger, Distrikt Bandung bei Tjipanas. Ebend. S. 317, Tabelle 10. Er enthält 9.5 % Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:0.77 u. 7.2 % mit der Verhältniszahl 1:1.8, und 7.4 % Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:2.3.

³ Er enthält ungefähr 0.5 % freie Kieselsäure, was für eine schnelle Verwitterung beweist; 2.8 % Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1.3 u. noch 8.7 % Al_2O_3 mit der Verhältniszahl 1:3.0—3.8. Resid. Tegal bei Djati Basang. Ebend. S. 306, Tabelle 8.

⁴ Surinam. Die Lateritböden sind beschrieben oben S. 335—339.

Brasil. Hydrargillit-Krystallaggregate aus den Minen von Minas Geraes-Oro Pinto. Siehe über die Löslichkeit dieser Krystalle: v. BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 276. Die Lateritböden in Brasil sind beschrieben und untersucht von A. ATTERBERG, *Zentrbl. f. Mineral* (1909), S. 361—366.

Bermudas-Inseln östlich von Nord-Amerika im Atl. Ozean. Die Lateritböden enthalten 70 % Sand, 16 % Fe_2O_3 als Limonit, und 15.5 % Al_2O_3 als Hydrargillit. Die Menge Hydratwasser reicht aus für 1 Mol. in den Limonit, und für 3 Mol. in den Hydrargillit.

V. Die Laterite in gemässigten Klimas.

SCHLÖSING hat auch in Frankreich Böden gefunden, die freie Alaunerde enthalten, also in einem gemässigten Klima, als Bauxit.

West- und Ostafrika. Die Lateritkonkretionen im Lateritlehm sind entstanden aus verwittertem Gneiss. Sie sind beschrieben von KOERT und beobachtet in der Umgegend von Anani in Ost-Isambari (Publikation des biolog. landwirtsch. Institut zu Anani).

Die Bauschanalysen erlauben keine Berechnung des Hydrargillits. Die mikroskopischen Beobachtungen beweisen genügend, dass das Gestein und die Konkretion eine weit fortgeschrittene Laterisation erfahren haben. Das verwitterte Gestein enthält in kleinen Höhlen Hydrargillitkrystallchen als Zwillinge, in Büschelchen oder Kugelhäuflein sichtbar. Die Quarzkügelchen dazwischen sind entweder primär oder sekundär gebildet. In den Konkretionen sind Limonitschichten neben weissen Streifen von Hydrargillit sichtbar. Auch ist dabei Opal in Drüsenräumen abgesetzt, als eine sekundäre Bildung der bei der Verwitterung abgeschiedene Kieselsäure. Diese Hydrargillitbildung aus Gneiss und Granulit ist analog an die lateritische Verwitterung von Granit und von Diorit auf den Seychellen.

LENZ und JOHN analysierten Laterit aus Gaboon, welcher genügend Hydratwasser (12.9 %) enthielt für die 12.4 % Al_2O_3 und die 5.8 % Fe_2O_3 , für eine Bildung von Limonit mit 1 Mol. und für eine Bildung von Hydrargillit mit 3 Mol. H_2O .

PASSARGE hat Lateritkonkr. aus West-Afrika beschrieben mit allen jetzt bekannten Formen. Desgleichen KLEMENT aus den Unteren Kongo.

Madagaskar. Der Laterit ist gebildet aus Diabas und Amphibolit. Die Analysen sind mitgeteilt von BAUER in seiner Schrift: Beitrag zur Kenntnis des Laterits, S. 44. 47. 50. 52 und (Lateritsandstein) 53. Sie enthalten viel Hydrargillit und Limonit. Die freie Alaunerde ist zuerst in Böden von Madagaskar durch SCHLÖSING entdeckt, und später hat er anerkannt, dass diese Bildung ganz mit der Bildung des Laterits auf den Seychellen überein kam.

Seychellen-Inseln. Der Laterit der Seychellen ist beschrieben S. 335. Auf der kleinen Fregatten-Insel neben den Seychellen kommt eine Laterit-Sandsteinbildung vor. Die Sandsteinkörner sind durch ein Bindungsmittel von Laterit zementiert. Dieser Laterit enthält nur wenig Fe_2O_3 , doch übrigens 54 % in verdünnter Salzsäure lösliche Al_2O_3 . Das Hydratwasser 16.4 % ist jedoch nicht genügend; es reicht noch nicht ganz für 2 Mol. H_2O aus, und doch ist kein Diaspor, wie BAUER meint, angewiesen (Festband 1907 des neuen Jahrb. für Miner. usw., S. 35).

Englisch-Ostindien. H. und F. J. WÜRTH haben vielfach Laterit gefunden in den Präsidenschaften Bombay, Madras, ein Gebiet der Dekkantraps, entstanden aus basaltischen Doleriten. Sie wiesen darin Hydrargillit nach und nannten darum diese Böden Bauxit-Laterite. Sie haben darin auch viel Kieselsäure als Chalcedon und Agat angezeigt. Das Hydratwasser fanden sie zu klein, um alle in Salzsäure lösliche Al_2O_3 als Hydrargillit zu berechnen, und darum nahmen sie ein Gehalt Diaspor an. Einen Beweis dafür (mikroskopisch oder chemisch) haben sie noch nicht mitgeteilt.

Denn dieser besteht grösstenteils aus SiO_2 -freier Alaunerde und einem amorphen Aluminiumsilikat. Viele Beispiele sind bekannt vom Vorkommen des Beauxit auf verwitterten basaltischen Gesteinen, z. B. vom Vogelsberg bei Gießen, wo die Struktur des Anamesits noch erkennbar ist. Der Anamesit ist ein Doleritbasalt, der besteht aus einem Plagioklas, Augit, Olivin und etwas Magneteseisenstein. Der Feldspat ist übergegangen in ein schuppenartiges, weisses Aggregat von Plättchen, Täfelchen, Leistchen. Der Olivin ist zu Eisenoxyd geworden; der Illmenit ist unverwittert. An vielen Orten in Europa ist der Beauxit gefunden.¹

Der Laterit vom Kodikanal im Palmigebirge (Präsidentschaft Madras) ist ein fast reines Hydrargillitaggregat nur mit etwas Quarz gemischt. (Siehe die Analyse bei BAUER, S. 67.) Etwas weniger rein waren die Laterite aus dem Gebiete der Gneifsformation. (Siehe die vier Analysen S. 69.)

In dem Gebiete der Dekkantraps kommen mächtige Lateritlager vor, aus basaltischen Dolerit entstanden, die 10—60 % Fe_2O_3 enthalten. (Siehe die Analysen auf S. 70 und die zwei Analysen von verwitterten Doleriten aus Punah und Mahab in der Präsidentschaft Bombay.) Zur Vergleichung der lateritischen Verwitterung mit der gewöhnlichen ist auf S. 70 beigelegt die Analyse eines verwitterten Dolerits aus Staffordshire in England.

Sumatra. Wie oben mitgeteilt, hat der vulkanische Ton in der Landschaft Deli eine laterische Zusammensetzung. (Siehe die Analysen in *Z. anorg. Chem.* 42 (1906), 368, Tabelle 12 u. 13.)

Java. Der vulkanische Ton bei den Vulkanen in Pasoeroean, und auch in der Preanger Residenz ist lateritisch. (Siehe die Analysen, *Z. anorg. Chem.* 42 (1909), 226. Auch der Padasboden ist lateritisch, Ebend. 42 (1904), 306 u. Tabellen 8, 9 u. 10.)

Celebes. Aus der Landschaft Minahassan haben BRUHNS und BEEKING Laterite beschrieben, welche gebildet sind durch die Verwitterung von Augit-Audesit-Gesteine. Sie enthalten krystallinisches Hydrargillit und dabei Chaledon. Die 9 % Fe_2O_3 , welche das Gestein enthält, sind bei dieser Verwitterung verschwunden.

Australien. Laterit ist massenhaft gefunden, aus Graniten gebildet, worin Beauxit und Limonit sich abwechseln. (Siehe die Analyse bei BAUER S. 83.)

Deutsch-Neu-Guinea. Beschrieben und analysiert durch L. FACH, Dissertation, Freiburg i/Br., S. 28—33.

Die Karolinen-Inseln. Sie enthalten Laterit aus strahlsteinreiche Amphibolit gebildet. ERICH KAISER nimmt darin Diaspor an, aber wieder ohne Beweise. (Siehe die Analyse bei BAUER S. 84.)

¹ Im Basalt des Braunberges bei Solling in Süd-Hannover hat ERICH KAISER Beauxit gefunden. In Beauxit von Kuckstein bei Oberkassel weisen einzelne feine Schüppchen auf Hydrargillit; in der Erde haben sich Fe_2O_3 und Al_2O_3 vermehrt. Im Beauxit des Braunberges ist wenig Fe_2O_3 , aber die Al_2O_3 ist zugenommen. Das amorphe Verwitterungsprodukt des Gesteins ist ein wasserhaltendes Aluminiumsilicat, das den Übergang des Gesteins zu Beaux

Es bestehen genug Beispiele von dem Vorkommen von Beauxit im gemäßigten Klima von Europa. Dafs er in einer Zeit entstanden sollte sein, wenn die mittlere Temperatur eine tropische war, ist wohl als eine Hypothese vorgetragen, sondern unwahrscheinlich, noch unwahrscheinlicher als dafs er noch heute in Sommerzeit vorkommen kann, obwohl wir die Bedingungen dafür nicht kennen.

In Englisch-Ostindien hat F. HOLLAND beobachtet, dafs Laterite noch vorkommen auf einer Höhe von 6—7000 Fufs bei einer mittleren Temperatur von 60° , wo jedoch keine niedere Temperatur und keine Winterkälte vorkommt.

VI. Das Vorkommen der gewöhnlichen neben der lateritischen Verwitterung.

Das gleichzeitige und nebeneinander Vorkommen der Produkte dieser zwei Verwitterungen ist erst in der letzten Zeit beobachtet, nämlich gewöhnlicher Ton neben Laterit.

So ist Ton neben dem Beauxit des Vogelbergs beobachtet und beim Beauxit von Englisch-Ostindien. H. WÜRTH hat in den weissen Verwitterungsknollen des Charnokits neben dem Hydrargillit ein zweites Mineral gefunden, ein homogenes Aggregat von feinen Körnchen, wovon ein Teil durch Salzsäure zersetzbar und löslich ist, das übrige in konzentrierter Schwefelsäure. Es enthält also gewöhnlichen Ton. KLEMENT analysierte einen roten Laterit vom Kongo, und fand ein Gemisch von plastischem Ton mit Laterit. Auch die Padaserden (Nr. XI, XII, XIII) enthalten Ton neben Laterit; die Delierde (Nr. VIII und IX) ebenso, jedoch nicht viel. Die Erde aus Surinam enthält neben Hydrargillit sehr viel Ton, welcher plastisch ist. Die efsbare Erde von Deutsch-Neuguinea besteht aus

bildet. Die Analysen sind wieder Bauschanalysen und erlauben nicht zu berechnen, wieviel Hydrargillit darin ist, und ob der Wassergehalt damit wohl oder nicht stimmt.

Weiter ist Beauxit gefunden bei Wochein in Kärnten (das Hydratwasser reicht für den Hydrargillit aus), zu Rudigheim bei Hanau (das Wasser reicht nicht aus für 55.4 % Al_2O_3 und 24.8 % Fe_2O_3 in der Erde), bei Marseille. Bei dem Laterit von Marseille erwähnt A. LACROIX Diaspor; jedoch es ist unsicher, ob er das beobachtet oder chemisch bewiesen hat. Die Diabasen im Harz und im Voigtland, die Melaphyre des Harzes enthalten Beauxit.

Gneifs und Granit im Départ. de la haute Loire enthalten nach A. LACROIX Beauxit. Devoninische Schalsteine des Rheinischen Schiefergebirges zeigen Verwitterungen, welche die freien Hydrate von Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthalten, also eine laterische Verwitterung.

71.8% kaolinartigen Ton, 11.6% Hydrargillit und 11.7% FeO_3 . Durch welche Ursache jedoch bei einigen Böden die Bildung von gewöhnlichem Ton neben dem Laterit wohl stattfindet und bei anderen nicht, und warum die lateritische Verwitterung bei einigen wohl aufhört und bei anderen nicht aufhört, ist uns unbekannt.

ATTERBERG, der die Laterite von Brasil untersucht hat, ist der Meinung, daß Gesteine, welche SiO_2 -reiche Silikate enthalten (wie z. B. der Gneifs) wenig Hydrargillit enthalten und viel kaolinartigen Ton, und dagegen daß die Gesteine mit basischen Silikaten (wie der Nephelin-Sienit von Itataya) viel Hydrargillit enthalten (21%). MAX BAUER teilt diese Meinung nicht, obschon er es jetzt für genug bewiesen erachtet, daß Ton zusammen mit Laterit vorkommt.

Aus den Bestimmungen von B. FACH und R. LENZ der Laterite und Roterden (welche auch eine lateritische Verwitterung anzeigen), ergibt es sich, daß die Menge Ton neben dem Laterit sehr bedeutend sein kann:

Tabelle 5.

Bodenart	Herkommen	Durch Salzs. zersetzbares Silikat	Eisen- oxyd	Durch Schwefels. zersetzbares kaolinartiges Silikat
Laterit	Sumatra Soedan Cladi	17 %	8 %	33.5 %
Laterit in Silny-sandstein	Südamerik. Bolivia	20	7	37.1
Roterde	Österreich Volosca	30	8	36.4
„	Deutsch-Neuguinea	25	20	50

Auch die Bohnerze enthalten ein lateritisches Verwitterungsprodukt, denn die Verhältniszahl für die Silikate *A* und *B* betragen 1:2 oder 1:2.5 bis 1:1.5.

VII. Über die Erklärung der lateritischen Verwitterung.

Verschiedene Untersuchungen haben versucht, eine Erklärung dieser Verwitterung zu geben.

E. WEINSCHENK neigt zu der Meinung, daß der Prozeß besonderen Ursachen zugeschrieben werden muß, und keine regionale sein kann, und darum nicht an die stärkere Verwitterung in den Tropen, infolge eines höheren Gehaltes der Atmosphäre an Salpeter-

säure durch die gewaltigen Gewitter, zuzuschreiben ist. Er meint also, daß besondere Ursachen, ebenso wie bei der Kaolinbildung, im Innern der Erde gesucht werden müssen. Jedoch dagegen bestehen große Beschwerden. Ursachen dafür im Innern der Erde fehlen ja in Surinam und auf den Seychelleninseln. Es bestehen allerhand Übergänge der gewöhnlichen in die lateritische Verwitterung, wie oben bei den Padasböden, bei den Böden in Surinam, in Deli auf Sumatra usw. mitgeteilt, und außerdem die gewöhnliche Verwitterung geht oft zu gleicher Zeit fast mit der lateritischen zusammen.

F. HOLLAND trägt eine andere Hypothese vor. Er nimmt die Mitwirkung einer Bakterie an, deren Wirkung analog ist der Wirkung einer Eisenbakterie und einer Schwefelbakterie. Diese sollte nach ihm nicht wirken, wenn die Temperatur sich der Winterkälte nähert. Dadurch sollte die Wirkung auch bei Höhen von 5000 Fuß in Englisch-Ostindien noch möglich sein und sollte bei 60° die Temperaturgrenze sein. Die Wirkung sollte also im Sommer auch in Europa noch möglich sein. Daß Bakterien eine hydrolytische Spaltung von Silikaten ausüben können, läßt sich a priori nicht leugnen. Jedoch eine Möglichkeit ist noch kein Beweis und F. HOLLAND hat keine Beobachtung einer solchen Bakterie und von deren Wirkung gemacht, und das wäre doch vor allem anderen notwendig.

L. G. DUBOIS schreibt den in den Lateriten von Surinam reichlich vorkommenden Lateriten eine überwiegende Rolle zu. Nach ihm greift die durch die Oxydation des Pyrits gebildete Schwefelsäure das Silikat des Gesteins an, und bildet auf primären Lagerstätten den eluvialen Laterit. Daraus wird durch Schwefelsäure Kieselsäure abgeschieden, so daß dieser reich wird an abgeschiedener Kieselsäure. Die gelöste Alaunerde und das gelöste Eisenoxyd werden fortgeführt und als Alluvial-Laterit abgesetzt. KOERT, KAISER, BRUHNS und BÜCKING stützen sich auf die Wirkung einer alkalischen Lösung bei der Verwitterung zur Erklärung, daß alle Kieselsäure und Alkalien und alkalische Basen verschwunden und fortgespült sind. Jedoch diese Beschwerde gilt ebenso für die gewöhnliche Verwitterung von Granit, von Gneiß, Quarz, Porphyry und von den Gesteinen mit viel Plagioklasen, also von Dioriten, Doleriten usw. Übrigens findet man viel Absetzungen von Opal und Chalcedon neben Hydrargillit. Die Erklärungen von KOERT, ERICH KAISER, BRUHNS und BÜCKING geben also kein Licht.

JULIUS MOHR in Buitenzorg (Java) ist jetzt mit einer Unter-

suchung beschäftigt über die Ursachen der Bildung von Laterit. Die Ergebnisse müssen wir abwarten.¹

Da nun:

1. Die lateritische Verwitterung nicht allein in den Tropen, sondern auch in den gemäßigten Klimata vorkommt.

2. Da sie nicht allein bei basischen Silikatgesteinen (wie Dioriten, Diabasen, Basalten, Doleriten), sondern auch bei sauren Silikatgesteinen (Granit, Gneifs usw.) stattfindet.

3. Da die gewöhnliche und die lateritische Verwitterung gleichzeitig stattfinden können, und die Produkte von beiden einander begleiten können.

4. Da in gewissen Gegenden und Klimata die gewöhnliche Verwitterung niemals in lateritische übergeht, und in anderen Fällen wohl übergeht, entweder teilweise oder gänzlich.

5. Da die Hypothesen von C. G. DUBOIS, WEINSCHENK, von KOERT, ERICH KAISER, BRUHNS und BÜCKING ganz ungenügend sind, und die Hypothese von F. HOLLAND noch ganz unbewiesen ist, so müssen wir mit MAX BAUER anerkennen, daß die Ursache der Lateritbildung, wodurch die Verhältniszahl von 1 Mol. Al_2O_3 auf die Mol. SiO_2 von 1:3 herabgeht auf 1:0, noch ganz unerklärt ist.

§ IV. Die pneumatolytische Kaolinverwitterung (Bildung).

I. Einleitung.

Der echte Kaolin kommt als Porzellanerde vor, wovon das Porzellangeschirr gemacht wird. Der echte Kaolin, als krystallinischer Kaolinit (s. S. 355) ist unlöslich in Salzsäure, zersetzbar in konzentrierter Schwefelsäure bei Erhitzung, unschmelzbar in dem Porzellanofen und hat die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Man muß es also unterscheiden von dem oben behandelten kaolinartigen Silikat der gewöhnlichen Verwitterung **B**, welches auch unlöslich in Salzsäure, zersetzbar durch konzentrierte Schwefelsäure und unschmelzbar ist, worin jedoch die Verhältniszahl in Molekülen Al_2O_3 , SiO_2 und H_2O nicht 1:2:2 ist, sondern sich nur dem Verhältnis 1:2 nähert und worin das Wasser unbestimmt ist.

Nach der am meisten ausgearbeiteten Hypothese ist der echte

¹ Siehe die vorläufige Notiz in den „Mitteilungen aus dem Geologischen und Agronomischen Laboratorium zu Buitenzorg (1908). Bulletin du Département de l'Agriculture.

Kaolin durch pneumatolytisch-thermale Prozesse hervorgebracht. Zu gleicher Zeit entstehen dabei andere chemische Verbindungen, von welchen einige als Erze ausgebeutet und verwertet werden.

II. Hypothesen über die Ursachen der Kaolinbildung.

Seit dem Anfange des 19. Jahrhunderts hat man Hypothesen vorgetragen zur Erklärung der Kaolinbildung, und selbst versucht, sie kunstmäßig nachzubilden. Viele dieser Hypothesen sind unrichtig befunden.¹ Jedoch, schon früh hat man die Meinung geäußert, daß die Bildung mit Ausströmungen von Fluorwasserstoff zusammenhing. L. VON BUCH vertrat diese Meinung im Jahre 1827. FORCHHAMMER sprach von überhitztem Wasserdampf als eine der Ursachen, DAUBRÉE (1858 — 1879 — 1887) von heißen Wasserdämpfen in Verbindung mit Säuren; COLLINS (1887) von Fluorsilicium- und Fluorborium-Einwirkung. DE LAUNAY hat im Jahre 1888 die Kaolinbildung von Les Colettes (Departement Allier) erklärt durch die Annahme von postvulkanischen Wirkungen, welche pneumatolytische Prozesse in den Graniteruptionen hervorgebracht haben durch Einströmungen von fluorhaltenden Gasen in Granitspalten.

Erst spät ist diese letzte Theorie durchgedrungen, und ist von WEINSCHENK, MAX BAUER und anderen anerkannt, daß die Kaolinbildung (oder Verwitterung) in ihren Ursachen und in ihrem Gang gänzlich von der gewöhnlichen Verwitterung verschieden ist, und der Vorstellung von COLLINS entspricht.

RÖSLER² hat im Jahr 1902 zuerst diese Theorie auf zahllosen

¹ FOURNET glaubte, daß die Neigung der Stoffe zu Dimorphie die Ursache der Kaolinbildung war. MITSCHERLICH im Jahre 1835 und HOCHSTETTER im Jahre 1865 glaubten, das sie hervorgebracht wird durch Schwefelsäure, die durch die Oxydation von Pyrit in Kohlenschichten entsteht. DELESSE (1858), ANDRÉ (1866), LAUBE (1876—84) glaubten noch an die gewöhnliche Verwitterung. BROGNIART (1891) und MALAGUTI, DAUBRÉE (1847—79) haben nicht ohne guten Ausschlag versucht Orthoklas zu kaolinisieren durch überhitzten Wasserdampf mit Säuren (aber nicht mit Kohlensäure). Sie haben es auch versucht mit einem elektrischen Strom. Obschon dieser vielleicht eine positive Auskunft gab, beweist das noch nicht, daß ein Kontakt des Granitgesteins mit eisen- oder erzureichen Gesteinen diesen elektrischen Strom hervorbringen können. KASAI hat vor wenigen Jahren die Meinung geäußert, daß heiße Wassermassen die Gase von vulkanischen Eruptionen gelöst und damit eine kaolinisierende Wirkung ausgeübt haben. Jedoch nach RÖSLER ist eine Bedeckung mit heißem Wasser in der Tertiärzeit nur für einzelne der vorkommende Kaolinlager annehmlich.

² Neues Jahrbuch für Miner. Geol. u. Palaeont. XV, Beilageband 1902.

Fundstellen in allen Weltteilen erprobt, und überall anwendbar gefunden. Er hat sie angewiesen, wo man nach seiner Meinung mit echter Kaolinbildung zu tun hat. Er hat sie dagegen abgewiesen, wo man die gewöhnliche Verwitterung beobachtet. Es läßt sich nach ihm beweisen, daß überall, wo echter Kaolin angetroffen wird, Spalten vorkommen, gefüllt mit diesem Kaolin und mit den besonderen Mineralien, die denselben begleiten und gleichzeitig entstanden sind.

Einige haben vor COLLINS die Bildung dieser begleitenden Mineralien wohl der Einwirkung von FlH und von Dämpfen von Fluoruren zugeschrieben, aber den experimentellen Beweis noch nicht geliefert, daß das Fluorwasserstoffgas auch aus einem Feldspat den Kaolin bilden kann. Diesen Beweis hat erst COLLINS gegeben vor 20 Jahren, als er Orthoklas an die Dämpfe von FlH ansetzte und ein Produkt erhielt, dessen Zusammensetzung mit Kaolin übereinkam.¹

Darauf ist wenig Obacht gegeben. Selbst RÖSLER hat den Versuch nicht besonders erwähnt und keine Erläuterung davon gegeben, so daß MAX BAUER noch vor 2 Jahren² daran erinnern mußte, daß zuerst COLLINS den experimentellen Beweis für diese Theorie der Kaolinbildung geliefert hat.

Jedoch in der allerletzten Zeit ist RÖSLERS Theorie, die auch von WEINSCHENK geteilt wird, und der sich MAX BAUER angeschlossen hat, wieder bestritten durch andere. MITSCHERLICH und HOCHSTETTER (siehe oben) hatten das Entstehen von Kaolin aus Mooren erklärt. Jetzt sind STREMME,³ WÜST und SELLE zu der älteren Ansicht von

¹ Erläuterung:

Nach der Formel des Orthoklas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ wird berechnet:

Kieselsäure	Alaunerde	Kali	Natron	Wasser
75.71 % SiO_2	12.62 % Al_2O_3	11.06 % K_2O	—	—

COLLINS fand im Orthoklas seines Versuches

63.71 % SiO_2	19.76 % Al_2O_3	13.61 % K_2O	2.26 % Na_2O	Spuren
------------------------	---------------------------------	------------------------------	------------------------------	--------

Nach der Formel des Kaolinitis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird berechnet

46.4 % SiO_2	39.49 % Al_2O_3	—	—	13.95 % H_2O
-----------------------	---------------------------------	---	---	------------------------------

COLLINS fand bei seinem Versuch:

44—49 % SiO_2	35—40 % Al_2O_3	0.12—0.23 % K_2O	Spur Na_2O	14—15 % H_2O
------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------	------------------------------

² Chem. Centrbl. Aug. 1908 I, 982.

³ STREMME, *Zeitschr. prakt. Geologie* 16 (1908), 122—28. — RÖSLER, *Ebend.* 16 (1908), 251—54. — STREMME, *Ebend.* 16 (1908), 443—45.

RAMANN zurückgekehrt, daß der Kaolin mit Braunkohlen genetisch verknüpft ist, indem die Kaolinisierung des Gesteins unter einer Bedeckung mit einem Moor (von eocenen oder miocenen Braunkohlen aus der Tertiärperiode) entsteht durch die Einwirkung von Humussäuren und Kohlensäure. Es wäre nach ihrer Ansicht eine gewöhnliche normale Verwitterung von oben nach unten. Kohlensäure sollte dabei ein Hauptzersetzungsmittel sein, und der Feldspat sollte den Kaolin liefern als eine graue Erde; weshalb RÖSSLER diese Theorie die „Grauerde-Theorie“ nennt. STREMMER erwähnt, daß er diese Kaolinbildung beobachtet hat in Sachsen, bei Halle, Meissen, Bautzen; auch im Erzgebirge, in der Rhön, im Vogelsberg, im Harz. Er leugnet die pneumatolytische Bildung und die Bildung durch Thermen. Er gibt wohl zu, daß die Entstehung unter Mooren nicht alle Fälle der Kaolinbildung erklärt, jedoch er behauptet, daß in einem Moor (wie die Braunkohle) die am meisten geeigneten Faktoren vorhanden sind um Fe_2O_3 , MgO , CaO , Alkalien aus dem Gestein zu lösen und fortzuführen, bis zur Bildung von Kaolin.

Die weiße Verwitterung der Porphyre schreiben WÜST und SELLE einer Kaolinbildung zu. STREMMER achtet es selbst als eine längst festgelegte Tatsache, daß Kaolinlager nach der Tiefe in festes Gestein übergehen, also als eine von oben nach unten allmählich fortschreitende Verwitterung entstehen. In einer Tiefe von 14 m meint dann auch WÜST einen Übergang von Kaolin in ursprüngliches Gestein beobachtet zu haben. Jedoch, was STREMMER für eine längst festgelegte Tatsache hält, ist nach RÖSSLER gar nicht bewiesen.

Was die weiße Verwitterung der Porphyre anbetrifft, so ist; erstens nicht immer (wie BARNITZKE bemerkt) echter Kaolin im Sinne der Mineralogen gefunden, sondern ein Produkt eines allmählichen Auslaugungsprozesses. Oft ist Sericit für Kaolin angesehen. Als eine Beschwerde hebt BARNITZKE dagegen hervor, daß die von RÖSSLER angenommenen Begleitungsminerale schon alle im Ursprungsgestein vorkommen, besonders der Graphit. Selbst ist der Graphit in einer schmalen, scharf begrenzten (1—2 cm starken) Spalte beobachtet. Auch bemerkt er, daß die Lagerungsform der Porzellanerde in flachen Decken vorkommt, und daß sie allmählich in unterliegendes Gestein übergeht.

Die letzte Beobachtung scheint nach BARNITZKE wohl zu beweisen, daß dabei eine Kaolinisierung von oben nach unten stattfindet.

Die hängenden Kohlensümpfe der Braunkohlenflöze beweisen zweitens nach BARNITZKE nichts für die Bildung von Kaolinton unter

diesen Umständen, und zwar um so mehr weil sie ein jüngeres Alter haben. Ebensowenig beweist drittens das Vorkommen eines mit Braunkohlen durchspickten Kaolintons im Hangenden eines Flözes in der Nähe des Kohlenreviers für diese Bildung, wie STREMMER das behauptet. Die Porzellanerde ist älter als die Kohle. Unter dem Braunkohlenhorizont liegen Kapseltöne, die das Vorhandensein primärer Kaolinlager schon vor der Braunkohlenzeit beweisen. Ihre Bildung spricht dafür, daß die Kaolinlagerstätte vor der Periode der Braunkohlenbildung eine Zeitlang fertig an der Oberfläche angestanden haben.

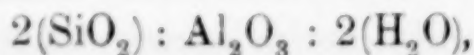
Ebensowenig wie bei Halle kann viertens die Untersuchung des Meißner Vorkommens die Annahme einer Kaolinbildung durch aufgelagerte Moore stützen. Wohl hat BARNITZKE eine Infiltration von Humusstoffen in Kaolingruben bei Halle beobachtet, wo das Kohlenflöz über der Porzellanerde liegt, doch diese Infiltration ist hier deutlich erst nach der Kaolinisierung eingetreten und nachher zum Stillstand gekommen. Im allgemeinen sind Humusstoffe und Humate in höchst geringer Menge darin vorhanden. Die Braunkohlen liegen fünftens nicht immer in der Nachbarschaft der Kaolinlager.

Jedoch es hat sich herausgestellt, daß die verschiedenen Arten des Kaolinvorkommens noch nicht erschöpft sind, wie RÖSLER gemeint hat. E. GAGEL hat seit kurzem¹ mitgeteilt, daß er im Sommer 1908 zu Geißshubel bei Karlsbad an der Austrittsstelle des Geißshübler Sauerbrunnens (die Elisabethquelle) eine Stelle beobachtet hat (wo Aufräumarbeiten ringsum der Austrittsstelle der Quelle vorgenommen waren, um die Quelle in größerer Tiefe neu zu fassen), wo die Wände des Schachtes aus einem fast schneeweißen Kaolin bestanden. Das Gestein war Granit, vollständig in Kaolin übergegangen, aber hatte noch die Granitstruktur bis zu einer Tiefe von 50 m vollständig behalten. Tiefer war es nicht zu beobachten. Der Kaolin war schneeweiß, mürbe, nur rot geflammt durch Streifen von wasserarmen Eisenoxyd.² Das Wasser der Quelle hat eine Temperatur von 14.4° C und ist ein schwacher Sauerling, mit 9.411‰. Kohlensäure in 100 ccm (= 27.55‰) und mit 0.118‰ Salzen. Der Ton des Kaolins, nach Abzug von 11.32‰ unzersetzten Silikaten und Quarz, also der Kaolinit, enthielt:

120‰ SiO₂ — 102‰ Al₂O₃ — 37‰ H₂O, im roten Kaolin,³
120 „ SiO₂ — 102 „ Al₂O₃ — 38 „ H₂O, im weißen Kaolin.

¹ Centrbl. f. Miner. Geol. Palaeont. (1909), S. 429—47. — ² Die rote Farbe beweist nach den Untersuchungen von v. BEMMELN und von RUFF, daß es wasserarm ist. (GAGEL S. 475.) — ³ 2 Mol. H₂O erheischen 36‰ H₂O.

Also ein Verhältnis übereinstimmend mit der Formel von Kaolin:



Die Einwirkung von Torfmooren ist durch die Lage des Granits vollständig ausgeschlossen. Der Kaolin ist rein schneeweiss und nicht grau oder schmutzigbraun, wie es der Fall ist bei dessen Vorkommen unter Moor oder Torf.

Hier sollte also nach GAGEL die Kohlensäure zuerst als einziges und genügendes Agens der Kaolinisierung bei der gewöhnlichen Temperatur gefunden sein.¹

Jedoch es bleibt die Frage, ob die Quelle nicht aus einer späteren Zeit datiert als die Kaolinbildung. Es ist nicht bewiesen, daß der oberste Teil der Spalte, und was darüber lag, nicht abrodiert und verschwunden ist, und ob die Quelle nicht viel später entstanden ist und durch den jetzigen Schacht ihren Weg gefunden hat. Es bleibt wenigstens unwahrscheinlich, daß kaltes Wasser das Vermögen gehabt hat, eine Granitmasse vollständig in Kaolin zu verändern.

Am weitesten entfernt sich RICHARD LANG von RÖSLERS Theorie. Denn dieser nimmt an, daß der Kaolinit sich aus einer wässerigen Lösung als eine Neubildung absetzen kann, und also in diesem Fall nicht mehr als ein unmittelbares Verwitterungsprodukt eines Silikatgesteins betrachtet werden muß. Er hat diesen Fall beobachtet im Schwäbischen Stubensandstein, wenn der Kalk aus diesem Sandstein durch Sickerwässer ausgelaugt ist, indem indessen die Feldspäte des Gesteins zersetzt werden. Dadurch müssen Hohlräume entstanden sein, und in diesen Räumen muß das Zersetzungsprodukt nach dessen Lösung wieder abgesetzt sein als Kaolinit in Bündeln, wie die mikroskopische Beobachtung zeigt. LANG führt also, ebenso wie GAGEL, die Kaolinitbildung auf die Einwirkung von kaltem kohlensauren Wasser zurück.

Dadurch sollte erklärt sein, daß diese Bildung jetzt noch immer stattfinden kann, und durch LANG sowohl im Diluvium wie im Alluvium gefunden ist, als hervorgebracht durch Eindringung von Sickerwasser in die Tiefe.

Die Genesis des Kaolins nach GAGEL durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Granit bei der gewöhnlichen Temperatur bleibt

¹ Eine nähere vergleichende Betrachtung über die Zusammensetzung des Kaolins und des Quellwassers gibt STREMMER in einer Fortsetzung (S. 469—75) seiner Abhandlung.

sehr fraglich, und kommt wahrscheinlich nicht vor. Noch unwahrscheinlicher kommt die Genesis des Kaolins nach der Vorstellung von LANG, wobei die Löslichkeit des Kaolinit und die Absetzung der Verwitterungsprodukte von Feldspaten in den Hohlräumen der Verwitterung angenommen wird.

Gegenüber STREMMER, WÜST, SELLE (auch GAGEL und LANG) bleibt BARNITZKE ein Anhänger von RÖSLERS Theorie, obschon er die schwachen Seiten davon anerkennt, wie oben mitgeteilt ist.

Er hat sich nicht zu lokalen Beobachtungen wie STREMMER und zu Bauschanalysen beschränkt, aber wieder Versuche gemacht über die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Gestein. Er hat ein älteres Porphyr und Pechstein in einem mit Platin ausgekleiteten Autoklav, der 200 Atm. Druck ertragen konnte, erhitzt bei einer Temperatur von $200-365^{\circ}$ (die kritische Temperatur von Wasser) während $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$ Stunde. Das Gestein bei seinen Versuchen war feines Pulver, oder Spaltblättchen oder Glasschiffe. Die FlH-Lösung hatte eine Verdünnung von 1:10. Eine konzentrierte Lösung wurde nicht angewandt, weil sie das Gestein gelöst hätte. Bei der Einwirkung wurde die Doppelbrechung ganz aufgehoben. War CaO anwesend, so wurde CaFl_2 leicht gebildet. Eine Bildung von Mineralien wurde nicht beobachtet, also keine Bildung der unten (auf Seite 352) erwähnten Begleitungsmineralien. Auch Kaolinit wurde nicht konstatiert. Zuweilen wurde amorphe Kieselsäure abgeschieden. Das Ergebnis war also nicht so schlagend, als es beim Versuch von COLLINS mit Orthoklas gewesen ist.

Jedoch, alles, was für das Vorkommen des Kaolins in Halle, Meissen, Bautzen gilt, darf nicht verallgemeinert werden. Der Kaolin tritt in ganz anderweitigen Lagerstätten auf, so daß eine pneumatolytische Bildung nach BARNITZKE vorläufig unbedingt zugegeben werden muß.

Wenn wir die vorgetragenen Ansichten übersehen, dann müssen wir den Beobachtungen von STREMMER, GAGEL und anderen und deren Meinungen volle Aufmerksamkeit schenken, und uns noch immer fragen, ob das Entstehen von Kaolin aus Granit, Quarzporphyr usw. nicht durch gewöhnliche Verwitterung von oben nach unten stattfinden kann, wenn auch daneben eine pneumatolytische Bildung in Erdspalten als feststehend angenommen werden muß.

Jedoch es bleibt die Frage, ob in den oben erwähnten Fällen ein Zusammenhang mit der Genesis des Kaolins feststeht, oder noch auf andere Weise zu erklären ist.

Die Braunkohlen in Halle, Meissen, Bautzen usw. sind wahrscheinlich jünger und also später abgesetzt als der Kaolin, welcher einen anderen Ursprung hat. Der Kaolin in dem Schacht, worin die Elisabethquelle jetzt ausmündet, kann älter sein als die Zeit, in welcher die Quelle in demselben durchgebrochen ist, und die Schicht oder Schichten, welche sich über dem Schacht befunden haben, können abrodiert und verschwunden sein.

Noch bleibt es fraglich, ob bei dem Entstehen von Kaolin aus Granit, Quarzporphyr, Pechstein usw. die gewöhnliche Verwitterung von oben nach unten stattfinden kann, und ob das schichtenmässige Vorkommen und der allmähliche Übergang vom ursprünglichen Gestein in Kaolin sich beim Entstehen durch pneumatolytische Prozesse sowohl wie bei gewöhnlicher Verwitterung zeigen kann. Man kann das nicht immer gleich bemerken.

Das schichtenmässige Vorkommen und der allmähliche Übergang ist möglich: Erstens, wenn wirklich Kaolin angetroffen wird, der durch gewöhnliche Verwitterung entstanden wäre.

In diesem Fall müßte man keinen Lagergang finden, d. h. keine Spalte im Gestein mit Kaolin ausgefüllt, oder keine Überbleibsel eines solchen Lagerganges.

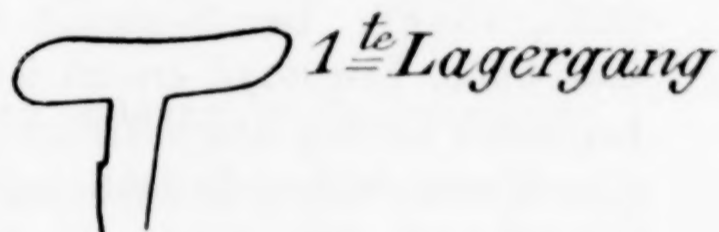
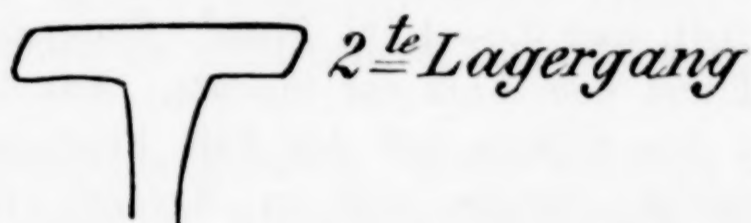
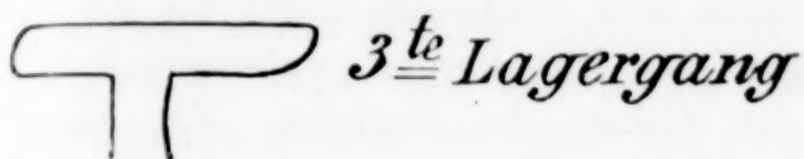
Zweitens: könnte man auf einen sekundären Lageplatz im Gestein gestossen haben. Dann liegt der Kaolin nicht mehr in seiner ursprünglichen Lage. Ein plötzlicher Übergang von Kaolin in Gestein oder umgekehrt wäre dann möglich und schwerer zu beurteilen, welchen Fall der Verwitterung man vor sich hat.

Drittens, wenn man einen Lagergang entdeckt hat, dann ist eine pneumatolytische Bildung dieses Kaolins sehr wahrscheinlich. Wenn dieser noch nicht entdeckt ist, sondern man ist auf Überbleibsel davon gestossen, oder auf Kaolinner an isolierten Stellen, so können diese zu verschiedenen irrigen Ansichten Veranlassung geben, jedoch auch eine Erklärung finden. So, wenn die fluorhaltigen Gase in eine Spalte des Gesteins eingedrungen sind, dann können sie das Gestein an dieser Stelle emporheben, und sich horizontal ausbreiten. Das durchbrochene Gestein kann dadurch eine flache zungenförmige Absetzung erhalten. Diese Bildung im Gestein kann sich auf verschiedenen Höhen wiederholen, wie die nebenstehende schematische Figur anweist.

Durch Abrodierung kann der Zusammenhang zwischen der Spalte und den horizontalen Ausbreitungen teilweise verschwunden sein; dadurch können Kaolinner gefunden werden, die scheinbar

nicht pneumatolytisch entstanden sind. Diese können auf einen nicht unbedeutenden Abstand von der ursprünglichen Spalte gefunden werden, so daß sie isoliert zu liegen scheinen. Das isolierte Vorkommen von Kaolin kann auf diese Weise erklärt werden und doch pneumatolytisch sein.

Es kommen dann Bildungen im Boden vor, wie sie auf verschiedene vertikalen und horizontalen Abstände schematisch in der untenstehenden Figur gezeichnet sind.



Die Kaolinlager in diesen Spalten können von einem Mantel umgeben geworden sein, der einen Übergang bildet vom ursprünglichen Gestein in Kaolin. Das Gestein ist an solchen Stellen nur teilweise angegriffen, gerade so wie bei der gewöhnlichen Verwitterung. Der Fall eines Überganges, der den Schein der gewöhnlichen Verwitterung hat, würde auf diese Weise erklärt sein.

Alle diese Betrachtungen mögen dazu dienen, um zu erläutern, daß es nicht eine leichte Sache ist, zu entscheiden, ob ein Fall einer gewöhnlichen oder einer pneumatolytischen Verwitterung vorliegt und zu erklären, warum die Meinungen darüber so verschieden sind.

Welche Erklärung der Kaolinbildung man auch annimmt, jedenfalls muß noch die Ursache gefunden werden, warum bei der gewöhnlichen Verwitterung neben dem Silikat *A* noch ein kaolinartiges Silikat *B* entsteht, dessen Zusammensetzung schwankend ist und sich der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{HO}$ nur nähert, indem doch echter Kaolin, wie noch neuerdings GAGEL bestätigt hat, dieser Formel genau entspricht (siehe Seite 347).

III. Die neuen Minerale, die bei der Kaolinbildung nach Rösler's Theorie entstehen.

Die pneumatolytisch-thermalen Prozesse bringen nach RÖSLER neben dem Kaolin als neue Minerale hervor:

Topas, Tournalin, Fluorcalcium, Kryolith, Nontronit, Kiesen, Blenden, Zinnstein, Quarz und Hornstein. Diese haben die folgende Genesis:

Der Topas und der Tournalin sind entstanden durch die Einwirkung von Fluorwasserstoffgas und Fluorborgas, wahrscheinlich auch von Fluorsilicium auf die Silikate des Gesteins. Für den Topas ist ein Teil des Sauerstoffes der Alaunerde durch Fluor ersetzt. Der Tournalin enthält Silikate der Basen R_2O , RO , R_2O_3 und darin 10% B_2O_3 und 0.5—1.2% Fluor. Fluorcalcium hat sich gebildet aus FlH und dem Kalk der Silikate. Aus der Alaunerde und dem Natron der Silikate hat der FlH Fluoraluminium und Fluornatrium gebildet, welche sich zu Kryolith vereint haben ($AlFl_3 \cdot 3NaFl$). Der Nontronit ist ein Kaolinit, worin die Alaunerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Der Quarz ist aus dem Feldspat bei seiner Lösung abgeschieden und wieder krystallinisch abgesetzt.

Weiter haben Reduktionsprozesse stattgefunden, welche aus Dämpfen von Schwefelsäure und Schwefligsäure Schwefelwasserstoff gebildet haben. Aus dem Schwefelwasserstoff sind gebildet Sulfure, Pyrit und Markasit. Thermale Gewässer haben Bleisulfat gebildet und daraus weiter Bleiglanz und Enargit.¹ Aus dem Bleiglanz ist sekundär wieder entstanden Anglesiet ($PbSO_4$).

Kohlensäure, welche bei vulkanischen Eruptionen eine so grofse Rolle spielt, hat aus reduzierten Ferrisalzen Eisencarbonat gebildet und davon stammt der Eisenspat her, der in Passau z. B. vorkommt.

Kohlenwasserstoffe haben eingewirkt und mächtige Reduktionsprozesse haben daraus, nach RÖSLER, den Graphit hervorgebracht, welchen wir in der Kaolinformation (z. B. in Moravie) finden, ohne dafs wir den Prozess dieser Reduktion näher erläutern und noch weniger erklären können. Die Neubildung von Graphit ist allerdings am meisten bezweifelt.

Alle diese Prozesse können wir zu den thermalpneumatolytischen rechnen (einige sekundäre ausgenommen).

¹ $4CuS \cdot Cu_2S \cdot As_2S_3$.

Auch sekundäre Oxydationsprozesse haben dabei eine Rolle gespielt, denn wir finden in der Kaolinformation MnO_2 oder Mn_3O_4 als ein Oxydationsprodukt eines Mangosalzes aus Silikaten.

Die vulkanischen Eruptionen kommen nicht, wie man früher meinte, allein in den ältesten, sondern in allen Formationen vor. Die postvulkanischen Wirkungen sind früher unzweifelhaft viel heftiger als in der letzten Zeit gewesen.

In Kaolin sind noch viele Minerale in kleineren Mengen gefunden, wovon es noch unsicher ist, ob sie ursprünglich im Gestein anwesend waren oder erst bei der Kaolinisation sich gebildet haben. Vielleicht können sie dann eine Anweisung über die Herstammung und die Art des Gesteins, aber keine Sicherheit darüber geben, ob sie durch einen pneumatolytischen Prozess entstanden sind. Außerdem können die meisten dieser Minerale als Kontaktminerale auftreten.¹

Die begleitenden Minerale, welche als Erze betrachtet werden können, sind Zinnstein, Kupferkies, Zinkblende, Bismutglanz.

IV. Die kaolinische Verwitterung (Bildung) in Kaolinnestern.

Die Bildung des echten Kaolins geht nach RÖSLERS Theorie nicht wie die gewöhnliche und wie die lateritische Verwitterung von der Oberfläche aus und hat nicht an der Luft stattgefunden. Sie wird nicht vorhergegangen durch eine mechanische Zerstückelung und hat allmählich in verschiedenen darauffolgenden Stadien stattgefunden. Das feste Gestein erfährt dagegen in seinem Ganzen eine intensive chemische Änderung. Alle Teile werden in einem heißen Dampfbad oder in einem flüssigen Bade zugleich angegriffen und kaolinisiert. Die Kaolinisation geht dann auch sehr tief hinunter. Sie ist auf Ceylon bis 100 m und nach WEINSCHENK wohl bis 400

¹ Ich rechne dazu das Xenotim (Yttriumphosphat) und Monacit (Ceriumphosphat), worin das Cerium teilweise ersetzt ist; weiter Sillimannit und Disthen ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$); Chysoberyll (Beryllium Aluminat); Granat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$; Rutil und Anatas (TiO_2); Titanit (ein Quadrisilikat von Kieselsäure und titansaurem Kalk; Skapolith (ein Calcium Aluminiumsilikat, analog an Anorthit; Staurolith ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$); schliesslich die Hornblende.

Im Granat ist das Ca mehr oder weniger ersetzt durch Mn, Mg, Fe.

Wie man weiss entstehen die Kontaktminerale durch den Kontakt der Stollungsgesteine oder Eruptivgesteine mit ein Sedimentärgestein. Das sedimentäre Gestein erhält krystallinische Abscheidungen. Das Stollungsgestein wird weniger beeinflusst und erhält also weniger Änderungen.

bis 500 m beobachtet. Sie geschieht in Erdspalten, worin die fluorhaltigen Gase eindringen. Der Kaolin liegt dann auch in linsenförmigen Nestern oder Stöcken, die sehr geräumig sein können.

Von dem Orthoklas und Albit werden (wie oben mitgeteilt) 4 Mol. SiO_2 und der Kali oder Natron fortgenommen. Von den Plagioklasen werden der Kalk und die Magnesia entzogen und so viel SiO_2 , daßs nur 2 Mol. übrigbleiben. Bei allen Silikaten bleiben oder werden 2 Mol. H_2O aufgenommen. So entsteht der kaolinische oder keramische Ton, eine Erde, die feuerfest ist und kein assimilierbares Kali enthält, wodurch sie unfruchtbar ist.

Wir wissen noch nicht, welche Silikate am leichtesten oder welche zuerst durch die kaolinisierenden Agenzien angegriffen werden, z. B. ob Leucit oder Skapolith Kaolin bilden können. Wird Triklin angegriffen?

RÖSLER beobachtete neben ganz kaolinisiertem Orthoklas frischen Mikroklin, woraus er schloß, daßs Mikroklin nicht kaolinisch verwittern kann, obgleich Mikroklin sich nur dadurch unterscheidet, daßs es triklinen Bau hat. Wenn dieser Schluß richtig ist, so ist er noch ganz unerklärt.

Wenn die Einwirkung der kaolinisierenden Agenzien so weit gekommen ist, daßs Kaolin gebildet ist, so kann erst eine weitere Einwirkung anfangen und kann auch die Alaunerde durch das Fluor angegriffen werden und dann können sich der Topas, Tournalin und die anderen Begleitminerale bilden. Hört die Eindringung von fluorhaltigen Gasen auf, dann werden keine begleitenden Minerale gebildet, wie das auch oft gefunden ist. Dann sind die Räume in den Spalten allein mit Kaolin ausgefüllt.

Die erwähnte weitere Einwirkung geschieht in den engeren Spalten, worin die Gase eindringen. Man sieht dann, daßs im Granit, im Gneifs, im Quarzporphyr, im Schiefergestein (z. B. den Grauwacke-Schiefer) sich Gänge gebildet haben, welche gefüllt sind mit Klenzen oder Schnuren von Topas, Tourmalin, Quarz, Pyrit und Erze, wie Zinnstein, Kupferschiefer, Zinkblende, Bleiglanz, Bismutglanz. Mitunter geschieht es, daßs die mit diesen Gängen ausgefüllten Spalte aufs neue offen gespalten werden und ein Teil der Gänge wieder aufgelöst wird. Es entstehen neue Gänge, die sich mit den neueingedrungenen Gasen füllen. Die Gänge in den Spalten können dann an beiden Seiten der Spalten nicht mehr symmetrisch gebildet sein.

Man findet unendlich mehr Kaolinnester und Stöcke als kaolin-

begleitende Minerale. Diese letzten betragen eine Schicht von einigen Zentimetern oder Millimetern, indem die Kaolinschicht einige Meter dick ist. Gegenüber dem Kaolin ist der Ertrag der Begleitminerale nur einzelne Prozente oder nur ein Bruchteil von 1%. Im Distrikt St. Austin von Cornwall¹ sind die Minen für den Zinnstein schon erschöpft, in dem der Ertrag des Kaolins noch ergiebig ist.

Die großen Kaolinlager in China, in Japan, in Deutschland (Sachsen, Passau, Halle), Frankreich (St. Yrieix) versehen noch immer die Porzellanindustrie mit dem Grundstoff für das echte Porzellan.

In Vergleich mit dem Ertrag der Kaolinlager ist der Ertrag der kaolinbegleitenden Erze (an Zinn, Kupfer usw.) verhältnismäßig nicht groß. Es ist jedoch noch sehr bedeutend, weil die Masse des Gesteins, woraus er gezogen wird, so ungeheuer groß ist.

Die thermalen Gewässer, welche noch etwas Fluorwasserstoff oder flüchtige Fluorure enthalten, können noch nachwirken. So haben die Gewässer in Karlsbad noch eine kaolinisierende Wirkung auf das Granit einer Breccie, jedoch eine schwache, ausgeübt.

Wenn die Füllung einer Spalte mit Kaolin durch das Wasser fortgespült wird, kann daraus eine Versetzung derselben in eine Alluvialschicht vorkommen.

Der Kaolin kann auch pseudomorphisch vorkommen, z. B. in der Form von Orthoklas, von Skapolith, Leucit, Beryll und Topas. Die Festigkeit dieses pseudomorphischen Kaolins wechselt zwischen der Festigkeit von Kreide und von hartem kohlensauren Kalkstein.

V. Der Kaolinit.

Der Kaolin scheint bei seiner Bildung ursprünglich amorph zu sein, aber bei Zutritt von Wasser bald krystallinisch zu werden. Erst in den letzten Jahren, seit man den Kaolin schärfer beobachtet hat, hat man entdeckt, daß der Kaolin krystallinisch ist und dann 2 Mol. H_2O gebunden hält. Früher wurde er für anhydrisch gehalten. Selbst in NAUMANN'S Elemente der Mineralogie, ja selbst noch in der zehnten von ZIRKEL bearbeiteten Ausgabe von 1877 fehlt noch der Name Kaolinit und wird seine Form nicht an-

¹ In Cornwall ist der Ertrag der Zinnminen im Jahre 1903 1750 Tonnen gewesen; der Abfall ungefähr 100000 Tonnen, also ein Ertrag von 1.75 % der verarbeiteten Masse Gestein.

gegeben. Erst in den letzten Jahren, gegen das Ende des 19. Jahrhunderts, wird der Name erwähnt, als ein in den Minen von Colorado neu auf Drüsen vorkommendes Mineral von der Zusammensetzung $2(\text{SiO}_2) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.¹ Unter dem Mikroskop hat man Mikrokristallinbefunde beobachtet bis zu einer Gröfse von $\frac{7}{100}$ — $\frac{1}{1400}$ mm.

In Colorado hat man eine Gröfse von $\frac{1}{10}$ mm beobachtet und außerdem bestimmt, daß die Krystalle monoklin sind.

Der Kaolin ist nicht plastisch. Jedoch wenn das Tagewasser in ein Kaolinnest eingedrungen ist, dann nimmt der Kaolin es auf und wird plastisch. Man kann es also in Formen kneten und dann im Porzellanofen backen.

VI. Das Unterscheiden von Kaolin von anderen Verwitterungsprodukten.

Früher sind die Produkte der kaolinischen und der gewöhnlichen Verwitterung oft miteinander verwirkt worden, weil sie neben und durcheinander lagen und man keine guten Unterscheidungsmerkmale kannte.

Auf eine Kaolinbildung kann später eine gewöhnliche Verwitterung folgen. Man muß also den Inhalt eines Kaolinnestes oder einer Kaolinschicht genau untersuchen, ob es wohl aus echtem Kaolin oder aus anderen Verwitterungsprodukten besteht. So sind z. B. die fruchtbaren Schichten bei Halle und Möglin kein Kaolin, sondern Löss, obgleich sie in der Nähe der Kaolinnester liegen.

Aus dem Vorkommen oder Fehlen von gewissen Mineralen kann man bisweilen ableiten, ob die Verwitterung eine kaolinische oder nicht gewesen ist. Der Nontronit, der oft anzutreffen ist, weist auf eine kaolinische Bildung. Das Fehlen von Apatit und von Muskovit ebenso auf eine kaolinische Verwitterung, denn diese Minerale sind nicht dauerhaft gegenüber den kaolinisierenden Agenzien und sehr dauerhaft gegenüber den gewöhnlichen Verwitterungsagenzien.

Es läßt sich denken, wie viele Irrungen aus dem neben- und durcheinander Vorkommen von Produkten der gewöhnlichen Verwitterung neben und mit Kaolin Anlaß gegeben haben und wie diese Irrungen RÖSLERS Theorie der Kaolinisation geschädigt haben. Das hat auch zu verschiedenen Auffassungen der Entstehung von Kaolin Anlaß gegeben, wie oben beschrieben ist.

¹ Entdeckt von JOHNSTON und BLAKE 1887.

Bei dem Streit der Meinungen unter den Geologen über 1. das Vorkommen, 2. das Alter der Schichten, 3. die verschiedenen Entstehungsweisen, 4. die primäre oder sekundäre Lage des Kaolins, können wir nur folgern, daß die Bildung des echten Kaolins noch sehr viele Unsicherheiten bietet und möglicherweise auf verschiedene Weisen stattgefunden hat. Eine pneumatolytische Bildung nach RÖSLER hat jedoch noch die größte Wahrscheinlichkeit für sich,¹ obschon die gewöhnliche Verwitterung bis jetzt noch nicht ausgeschlossen oder nicht widerlegt ist.

Am Schluß dieser Abhandlung ist es mir eine angenehme Pflicht, dem jungen Mineralogen und Geologen Dr. VAN DER VEEN, Konservator des Geologischen Museums der Universität zu Leiden meinen verbindlichsten Dank zu erstatten für die Hilfe und die Belehrung, die er mir geschenkt hat bei der Bewirkung des § IV über die Kaolinbildung. Ich verdanke ihm die meisten Ideen, die auf den Seiten 350 und 351 vorgetragen sind.

¹ Es ist allerdings merkwürdig, daß RÖSLER und STREMME zu demselben Schluß gekommen sind (*Zeitschr. prakt. Geolog.* 17, 254 und 445). RÖSLER schreibt: (S. 259) daß schliesslich STREMMES Theorie vor wie nach unbewiesen in der Luft schwebt, und STREMME schreibt (S. 445), daß RÖSLERS Theorie vor wie nach unbewiesen in der Luft schwebt, also mit denselben freundlichen Worten.

Leiden, 30. Januar 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1910.

Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Chloride.

Von

W. HERZ.

Mit 1 Figur im Text.

Vor kurzem habe ich die Löslichkeitsverminderung der Bernsteinsäure durch die Chloride von Lithium, Natrium und Kalium untersucht und dabei nachweisen können, daß der Einfluß der Salze mit sinkender Elektroaffinität des Kations steigt.¹ Um die Wirkung dieser Salze noch in einem ähnlichen Falle kennen zu lernen, studierte ich nunmehr die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Chloride.²

Die Löslichkeitsversuche wurden in der üblichen Weise angestellt, indem überschüssige Borsäure mit den Chloridlösungen im Thermostaten bei 25° bis zur Einstellung der Sättigung geschüttelt wurde. Nach dem Absetzen wurde in einem bestimmten Volumen der Lösung der Gehalt sowohl an Borsäure wie an Chlorid titrimetrisch gemessen. Die Titrationsen erfolgten im gleichen Quantum Lösung derart, daß zuerst bei Gegenwart von Mannit mit Phenolphthalein als Indicator die Borsäure durch titrierte Lauge festgestellt wurde; dann wurde die rote Lösung durch einen Tropfen Essigsäure entfärbt und mit Kaliumchromat als Indicator versetzt, worauf der Chlorionengehalt durch titrierte Silberlösung bestimmt wurde. Nur bei der Ermittlung der Borsäurelöslichkeit in Salzsäure wurden die beiden Säuren nebeneinander nach einem früher von mir³ beschriebenen Verfahren titriert.

In den folgenden Tabellen stehen unter den Salzformeln die Millimole der entsprechenden Verbindungen in 10 ccm Lösung und unter S die Millimole H_3BO_3 im gleichen Volumen.

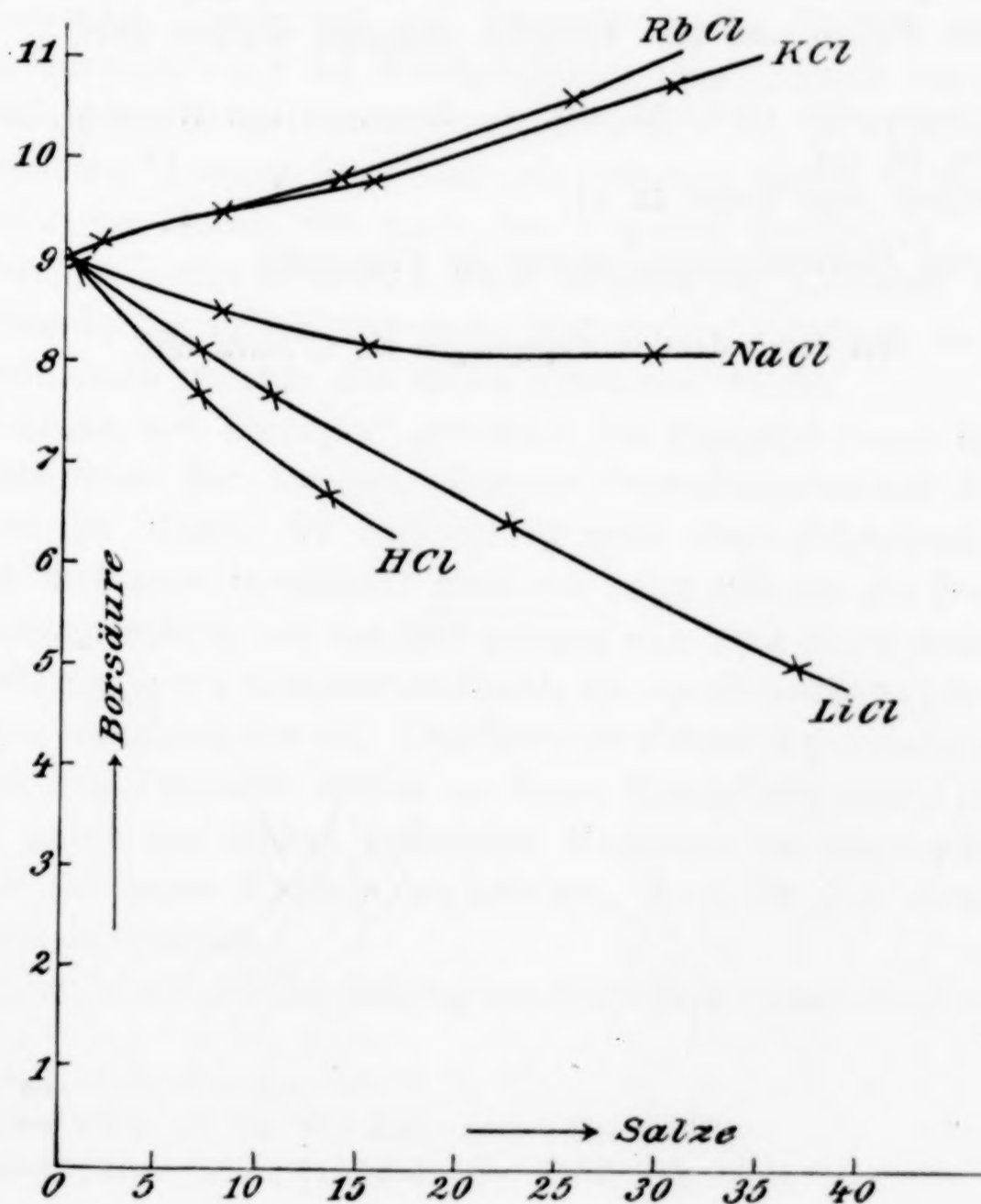
¹ Z. anorg. Chem. 65, 341.

² Ein derartiger Versuch ist bereits von ROTHMUND und WILSMORE, Zeitschr. phys. Chem. 40, 611, veröffentlicht worden. Andere Angaben stammen von P. BOGDAN, Ann. scient. de l'université de Jassy 2, 95.

³ Z. anorg. Chem. 33, 353.

HCl	S	LiCl	S
13.7	6.66	37.2	5.02
7.0	7.69	22.3	6.42
—	9.01	10.3	7.65
		7.1	8.13
		—	9.01
NaCl	S	KCl	S
29.4	8.20	30.6	10.75
15.2	8.25	15.6	9.80
8.2	8.49	7.9	9.44
—	9.01	1.9	9.20
		—	9.01
	RbCl	S	
	25.3	10.60	
	14.0	9.66	
	—	9.01	

Um die Wirkung der Salze deutlich zu erkennen, wurden auf der Abszissenachse eines rechtwinkligen Koordinatensystems der



wachsende Salzgehalt und auf der Ordinatenachse die Borsäurelöslichkeiten (Millimole pro 10 ccm Lösung) eingetragen. Jede Kurve bedeutet also die Löslichkeit der Borsäure in verschiedenen konzentrierten Lösungen desjenigen Chlorids, dessen Formel am Ende der Kurve steht.

Der Einfluß der verschiedenen Chloride ordnet sich nach der Elektroaffinität der Kationen. Während aber durch HCl, LiCl und NaCl die Löslichkeit der Borsäure erniedrigt wird, steigt sie durch KCl und RbCl. Die Löslichkeitserniedrigungen lassen sich im Sinne einer Hydratation der Kationen deuten; ein Grund für die Löslichkeitserhöhung ist aber nicht ohne weiteres ersichtlich, da die Annahme von Komplexbildung zwischen Säure und Salz wenig wahrscheinlich ist.

Beispiele einer Löslichkeitserhöhung durch Salze sind bereits von ROTHMUND¹ und W. BILTZ² beschrieben worden. Diese Löslichkeitserhöhungen scheinen darauf hinzuweisen, daß die Annahme von Ionenhydratationen zur Erklärung des Lösungsproblems nur in geeigneten Fällen und mit Vorsicht gemacht werden darf.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 401. — ROTHMUND und WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 611.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **43**, 41.

Breslau, Pharmaceutisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1910.

Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff- und Chlorstrome und über den mutmaßlichen chemischen Charakter der Boride.

Von

J. HOFFMANN.

A. Verhalten der Boride beim Glühen im Schwefelwasserstoffstrom.

Da ich vor einigen Jahren für präparative Zwecke eine größere Menge Borsulfid benötigte, stellte ich mir dasselbe nach den in der Literatur verzeichneten Methoden her, wobei ich gleichzeitig die Vor- und Nachteile der einzelnen Darstellungsweisen kennen lernte.

BERZELIUS¹ verbrennt zur Darstellung des Sulfids amorphes Bor im Schwefeldampf bei Weißglühhitze. Unter dieser Temperatur wird lediglich eine grünliche Masse erhalten, die ein Gemenge der angewendeten Elemente ist. Das mit rötlichem Lichte verbrennende Bor liefert ein Sulfid, das nach den Angaben BERZELIUS', da ein Abhalten des Luftsauerstoffs schwer möglich ist, Borsäure enthält. Die Methode hat mithin nur mehr historisches Interesse, da sie die erste war, nach welcher das Sulfid gewonnen wurde.

WÖHLER und DEVILLE² gewinnen das Borsulfid durch Erhitzen von amorphem Bor im getrockneten Schwefelwasserstoff bis zum Erglühen der Masse; die Sulfidierung geht ohne Feuererscheinung vor sich und nach beendeter Reaktion zeigt sich an der Stelle des Verbrennungsrohres, wo das Bor gelegen war, eine stark zusammengesinterte Masse von bräunlicher Farbe, die ein Gemenge von Borsulfid und unverbrauchtem Bor ist. Das Ende der Röhre ist mit einem weißen Sublimat von Borsulfid erfüllt. — Diese Darstellungsweise ist ohne Zweifel unter den bisher bekannten Methoden die bequemste und gestattet ein reines Produkt zu erhalten, doch ist das verwendete Bor recht kostspielig.

FRÉMY,³ der durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf mehrere

¹ *Pogg. Ann.* 2 (1824), 145.

² *Ann. Chim.* [3] 52, 90; *Lieb. Ann.* 105, 72.

³ *Ann. Chim.* [3] 38, 312; *Jahresber.* 1852, 341.

Sauerstoffverbindungen die entsprechende Schwefelverbindung herstellte, formt aus einem Gemisch von glasiger Borsäure und Kohle Kugeln, glüht diese vorher bei Luftabschluss und dann in einer Porzellanröhre mit Schwefelkohlenstoffdampf. Die entweichenden Gase werden in gekühlten Kondensationsgefäßen aufgefangen. Auf dem verdichteten Schwefelkohlenstoff schwimmen die weißlichen Massen, die manchmal kleine Krystalle zeigen. Die Methode liefert reine Produkte, bedient sich auch eines leicht zugänglichen Ausgangsmaterials, ist aber durch Verwendung von Schwefelkohlenstoff wenig angenehm.

Nach den vom Verfasser angestellten Versuchen ist das Sulfid auch aus dem Ferrobor,¹ einem 20% Bor enthaltenden Handelsprodukte, aus den GOLDSCHMIDTSchen Thermitwerken herstellbar, das nach dem aluminothermischen Verfahren erhalten wird. Die Methode ist so einfach, wie die WÖHLER-DEVILLESche und bietet gleichzeitig den Vorteil des billigen Ausgangsmaterials.

Synthese des Borsulfids aus Ferrobor.

Zur Herstellung des Borsulfids von Ferrobor leitet man über die fein gepulverte Boridmasse vollkommen getrockneten Schwefelwasserstoff. Am besten wird der Versuch in einer Verbrennungsröhre ausgeführt, an welche sich eine Glasröhre von engerem Lumen anschließt. Ein Glüschiffchen empfiehlt sich, weil hierdurch nach beendigter Reaktion das Sulfid nach Entfernung des Schiffchens vollkommen rein gewonnen werden kann. Um das Borsulfid krystallisiert zu erhalten, ist nur ein mäßiger Gasstrom anzuwenden.

Bei Temperaturen über 200—300° sieht man eine deutliche Veränderung des Ferrobor vor sich gehen. Das grünweißliche Produkt verliert sein metallisches Aussehen, dunkelt sichtlich, wobei in der Verbrennungsröhre dichte weiße Nebel gebildet werden, die sich, vom Gasstrome fortgezogen, verdichten und nach Verlauf von 20—30' dichte Beschläge absetzen. Das am Ende entweichende Gas, ein Gemenge von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, enthält auch noch geringe Mengen von Borsulfid, die in U-Röhren teilweise zurückgehalten werden können.

Während anfangs der Prozeß sichtlich bei einer Temperatur zwischen 300 und 400° am regsten verläuft, läßt die dichte Nebel-

¹ Eisenbor mit 11 und 23 % Bor erhielten TROOST und HAUTEFENILLE aus den Elementen, *B.* 1876, 190.

bildung des Sulfids aber in einiger Zeit wieder nach. Steigert man Temperatur und Schnelligkeit des Gasstromes um ein geringes, so setzt der Prozess nochmals mit ursprünglicher Stärke ein. Nach etwa einer einstündigen Glühdauer ist das von der Glühstelle entfernte Ende des Verbrennungsrohres mit dichten Büscheln weißlich-glänzender, haarförmiger Kryställchen erfüllt. Bei gleichmäßigem Gasstrom findet sich auch daselbst die Hauptausschüttung an Sulfid vor, während in der angeschlossenen Glasröhre von engerem Lumen und den Kondensationsgefäßen nur amorphe Massen erhalten werden. Knapp hinter der Glühstelle bildet sich im Verbrennungsrohr eine gelbliche, glasige Masse, die durch Anschmelzen der Sulfidbeschläge entstanden ist und Schwefel eingeschlossen enthält. Da sich das Sulfid im Schwefelwasserstoff verflüchtigen läßt, so kann man es aus glasigen und amorphen Beschlägen durch vorsichtiges Erhitzen krystallisiert erhalten. Das Anfügen eines engeren Rohres an die Verbrennungsröhre hat vornehmlich den Zweck, das Auskrystallisieren des Sulfids zu bewirken, weil die am Ende des Rohres sich langsamer bewegende Gasmasse, die hierdurch eine Stauung erhält und häufig in entgegengesetzter Richtung des ursprünglichen Gasstromes sich hinzieht, daselbst gleichsam zum Krystallisieren gezwungen wird.

Wurde der Prozess so lange fortgesetzt, bis das Ferrobor keine konstatierbaren Borsulfidmengen lieferte, so erhielt man ein rückständiges Produkt, das bei rascher verlaufenden Synthesen manchmal fest zusammengebacken ist und Eisen, Bor und Schwefel enthält. Der homogene Rückstand ist auch nach der Pulverisierung zu keiner nennenswerten Ausschüttung verwertbar, wie quantitative Versuche bewiesen.

Synthese des Borsulfids aus Manganbor.

Vor einigen Jahren brachten die GOLDSCHMIDTSchen Thermitwerke auch ein Manganbor in den Handel. Nach eingegangener Erkundigung wird es analog dem Ferrobor hergestellt, enthält aber 30—35% Bor.¹ Es ist leichter als Ferrobor und enthält häufig in den ihm eigenen Hohlräumen Krystalle eingeschlossen.

Die Verwendung von Manganbor an Stelle von Ferrobor zur

¹ Bormangan von der Zusammensetzung MnB_2 aus Mn_3C und B_2O_3 durch Erhitzen im Kohlentiegel von TROOST und HAUTEFENIL, *J.* 1875, 212, bekannt. Manganborid MnB_2 enthält 28.58% B und 71.42% Mn.

Herstellung von Borsulfid liefs wohl von vornherein ein positives Resultat erwarten. Da letzteres einen höheren Borgehalt aufweist, so wäre vom Manganbor noch eine vorteilhaftere Sulfidausbeute zu vermuten.

Die Herstellung von Borsulfid aus dem Manganbor geschieht durch Glühen in getrocknetem Schwefelwasserstoff, die Versuchsanordnung wird ähnlich gewählt wie bei den Synthesen des Borsulfids aus dem Ferrobore. Flammentemperaturen, die Zink anschmelzen, lassen die Reaktion beginnen, doch wird hierbei das graue Pulver des Borids kaum geändert; Flammen, die eben Antimon anzuschmelzen vermögen, lassen die Reaktion kräftig eintreten. In den ersten 30—40' verläuft der Prozeß am regsten, doch hält die Sulfidentwicklung viele Stunden an. Die nach der Hauptreaktion sich entwickelnden Dämpfe liefern nur spärliche, amorphe Beschläge. Eine 6 g schwere Manganborprobe zeigte noch nach zwölfstündigem Erhitzen geringe Entwicklung des Sulfids. Beim Glühen färbt sich die Boridmasse, die niemals fester, zum Unterschiede von Ferrobore, zusammenbackt, infolge der Sulfidierung gelbgrün. Wird der Prozeß so lange fortgesetzt, bis das Manganbor keine konstatierbaren Sulfidmengen mehr liefert, so erhält man ein rückständiges Produkt, das Mangan, Bor und Schwefel enthält.

Eigenschaften des Reaktionsproduktes.

Dafs die aus dem Ferro- und Manganbor resultierenden Produkte ohne Zweifel Borsulfide sind, geht aus ihrem chemischen und optischen Verhalten hervor, von welchem besonders die heftige Zersetzung durch Wasser und Spaltung in Borsäure und Schwefelwasserstoff charakteristisch ist. Allerdings schliessen diese qualitativen Reaktionen zunächst nicht aus, dafs das erhaltene Produkt nicht eine Verbindung von Borsulfid und Schwefelwasserstoff sei, vielleicht $B_2S_3 \cdot H_2S$, die bekannte Sulfometaborsäure, zumal sich die sulfidischen Beschläge im Schwefelwasserstoffstrom verflüchtigen lassen und vielleicht ein analoges Verhalten, wie das Anhydrid der Borsäure B_2O_3 haben könnten, welches mit Wasserdämpfen unter Bildung von Borsäure flüchtig wird.

$B_2S_3 \cdot H_2S$ krystallisiert in weissen, nach Schwefelwasserstoff riechenden Nadeln, die von Wasser analog unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt werden. $B_2S_3 \cdot H_2S$ entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung in Schwefelkohlenstoff im Rückflusskühler und vorsichtigem Verdampfen

der Lösung im Vakuum. Während die Thiometaborsäure bei 120° im geschlossenen Rohre schmilzt und sich bei 135° in eine wasserhelle Flüssigkeit umwandelt, schmilzt das bei der beschriebenen Synthese erhaltene Produkt erst bei höherer Temperatur. Schließlich unterliegt $B_2S_3 \cdot H_2S$ schon über 200° dem Zerfall in B_2S_3 und H_2S und hinterläßt bei 300° nur mehr reines B_2S_3 als Rückstand. Die Temperatur bei der Synthese des vorliegenden Sulfids ist über 300° , und zwar zwischen $432-513^{\circ}$, der Schmelztemperatur des Antimons gelegen. Daß aber andererseits trotz der hohen Temperatur, welche dem Bestehen von $B_2S_3 \cdot H_2S$ ungünstig ist, eine teilweise Addition des H_2S an B_2S_3 möglich erscheint, ist aus dem Grunde anzunehmen, weil das event. gebildete $B_2S_3H_2S$ ungünstige Verhältnisse zur Dissoziation vorfindet, nachdem die Atmosphäre, in welcher sie stattfinden soll, aus Schwefelwasserstoff besteht, wodurch der Prozeß:



im Sinne von rechts nach links zurückgedrängt wird.

Das erhaltene Sulfid tritt in drei Modifikationen auf, und zwar als amorph weisse, undurchsichtige, ferner glasige, durchsichtige und krystallisierte. Amorphes oder krystallisiertes Borsulfid schmilzt beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome, entbindet Gasperlen, gibt zur Bildung neuer krystallisierter Massen in einiger Entfernung von der Erhitzungsstelle Anlaß, abgekühlt erhärtet aber die Schmelze zu einer glasigen Masse, dem glasigen Borsulfid. Gegen feuchte atmosphärische Luft ist amorphes und krystallisiertes Borsulfid äußerst empfindlich; unter Deformation ändern sich die Kryställchen und verwittern unter Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich zu Borsäure unter Beibehaltung ihrer äußeren Krystallgestalt. Gegen Verwitterung widerstandsfähiger als amorphes und krystallisiertes Sulfid erweist sich die glasige Modifikation. Im optischen Verhalten gleicht das Sulfid, nach der WÖHLER-DEVILLESchen Methode hergestellt, dem nach der Methode des Autors gewonnenen. Die seidenglänzenden Nadelchen, die stark nach Schwefelwasserstoff riechen, nicht stechend schwefelig, wie FRÉMY angibt, zeigen unter dem Mikroskope farbloses Aussehen, enthalten zahlreiche Gaseinschlüsse von rundlicher Form, die bei Krystallgebilden rascher Entstehungsweise häufig bemerkt werden können. In Mandelöl gebettet, hellen sich diese auf, die Gasräume verschwinden. Die Krystallmasse hat einen vom Öle nur wenig verschiedenen Brechungsexponenten, zeigt den Habitus

lang gestreckter Nadeln, die teils verzerrt und verbogen erscheinen. Die geraden, nicht verzogenen Kryställchen zeigen alle Doppelbrechung mit gerader Auslöschung, die verbogenen weisen Störungen auf und löschen schief aus. Untersuchungen mit dem Gipsplättchen ergaben in der Längsrichtung der Krystalle die geringste Elastizität.

Die Veränderlichkeit des Borsulfids an der Luft kann man durch einige Wägungen konstatieren. Beim Stehen einer Probe an der Luft entwickelt sie Schwefelwasserstoff, der sich durch den starken Geruch verrät, sie wird vorerst beständig leichter, bis unregelmäßige Schwankungen im Gewichte eintreten.

In den Zeiträumen von: 1 3 6 24 48 96 120 140h
zeigen sich Gewichtsverl. von: 2.5 4.2 6.1 8.5 11.4 11.7 12.04 12.73 %.

Innerhalb der ersten 48h ist eine sehr starke Gewichtsabnahme zu konstatieren. Vielleicht zerlegt die Luftfeuchtigkeit das Borsulfid vorwiegend vorerst in Boroxyd und Schwefelwasserstoff, während das hygroskopische Oxyd die später auftretenden Gewichtsverluste aufhebt und Gewichtsschwankungen erklärt, vielleicht haften dem Sulfide geringe Mengen mechanisch oder chemisch gebundenen Schwefelwasserstoffes an, die rascher abgegeben werden, möglicherweise liegen beide Fälle vor, mechanische H_2S -abgabe und solche, die durch Zersetzung und Verwitterung bedingt ist. Weniger starken Veränderungen ist das Borsulfid unterworfen, wenn es in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt wird, die mit trockenem Schwefelwasserstoffgas gefüllt sind.

Wasser zerlegt das Präparat unter Zischen und sehr starker Wärmeentwicklung. Versuche ergaben aber, daß nicht nur Wasser, sondern verschiedene Alkohole und Laugen das Sulfid angreifen, Glyzerin z. B. nur langsam unter Gelbfärbung der Lösung, stark übersättigte Laugen noch nahezu explosiv. In Schwefelkohlenstoff ist das Sulfid kaum löslich, ab und zu können Deformationen der Krystalle wahrgenommen werden, die aber wahrscheinlich durch Ausziehen der in den Krystallen eingeschlossenen Schwefelbeimengung herrühren. Mit zunehmender Temperatur scheint Borsulfid gegen Schwefelkohlenstoff weniger widerstandsfähig zu sein. Da beim Glühprozeß Schwefelwasserstoff dissoziiert, so ist das Borsulfid nicht selten knapp hinter der Erhitzungsstelle im Rohre durch mechanisch beigemengten Schwefel gelb verfärbt. Häufig gelingt es durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff derartig verunreinigtes Sulfid zu reinigen. Die mit Schwefelkohlenstoff versetzte Masse wird längere

Zeit stehen gelassen, ab und zu geschüttelt, wodurch die durch Filtrieren gewonnenen Sulfide mehr weniger weiß bis schwach gelblich werden. Äther zersetzt das Borsulfid nur träge, Schwefelsäure entwickelt aus demselben ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure. Die Analysenzahlen lassen annehmen, daß die, bei den beschriebenen Prozessen erhaltenen Sulfidmassen der Hauptsache nach aus Borsulfid bestehen.

Analyse des Borsulfids.

Die Analyse des vorliegenden Produktes ist namentlich dadurch recht schwierig, weil das Produkt, wie im vorhergehenden Abschnitte dargelegt wurde, an der Luft unter Schwefelwasserstoffabgabe zersetzt wird. Schon bei der Einwage der Substanz können Fehler nicht umgangen werden, da infolge der rasch eintretenden Veränderung des Produktes das Wägegläschen mit Luft, die von Schwefelwasserstoff durchsetzt ist, erfüllt wird. Ein möglichst rasches Einfüllen in nicht zu große Wägegläschen ist daher empfehlenswert.

Die Methode, nach welcher der Schwefel im Sulfid bestimmt wurde, gründet sich auf die leichte Zersetzbarkeit des Sulfids durch Salzsäure. Die Probe wurde in einem Ehrlenmeyerkolben, nachdem die Luft vorher durch getrocknetes Kohlendioxyd verdrängt wurde, in verdünnter Salzsäure gelöst, der hierbei sich entwickelnde Schwefelwasserstoff in Jod aufgefangen, das sich in zwei hintereinander geschalteten Absorptionsgefäßen, von welchen das letzte am Ende eine Röhre mit Glaswolle und eingelagerten Jodkalistückchen besaß, befand. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wurden die event. im Gefäße verbleibenden Mengen auf bekannte Weise in die Vorlage getrieben. Die gravimetrische Methode, den Schwefel durch einen Aufschluß mit der 12—14fachen Menge von KNaCO_3 und KNO_3 (3:1) in Schwefelsäure zu überführen, schlug fehl, weil derselbe trotz mannigfachen Variierens der Mengen explosiv verlief. Die Borsäure wurde in der Weise bestimmt, daß die Probe unter Kühlung im Wasser gelöst, worauf sie unter Phenolphthaleinzusatz mit KOH versetzt und eingedampft wurde. Die mit einigen Tropfen Methylorang versetzte, mit Salzsäure neutral titrierte, wässrige Lösung wurde am Rückflusskühler zur Entfernung von eingeschlossenen, die Bestimmung beeinflussenden Gasen gekocht, um schließlich nach dem Erkalten unter Zusatz von neutralem Glyzerin, die Borsäure mit Lauge, unter Anwendung von Phenolphthalein, titrieren zu

können. Mechanisch beigemengter Schwefel wurde durch Extraktion mittels Schwefelkohlenstoff bestimmt. Die Analysenzahlen ergaben stets Werte unter Hundert, was vielleicht durch die Einwägefehler und durch die Oxydierbarkeit des Sulfids zu erklären ist. Von den erhaltenen Analysenwerten mögen nur die nachstehenden relativ günstigen angeführt sein:

16.38 %	B ¹
80.13 „	S
2.01 „	Einschluss
1.48 „	O bzw. HO
<hr/>	
100 %	

Die Zahlen 16.38 % B und 80.13 % S ergeben auf die reine Substanz umgerechnet die Werte:

16.97 %	B
83.02 „	S.

Nun enthält aber reines Borsulfid:

18.48 %	B
81.82 „	S, und

die Metasulfoborsäure $B_2S_3 \cdot H_2S$:

14.33 %	B
84.38 „	S
1.55 „	H,

weshalb das vorliegende Produkt kein reines Borsulfid sein kann, sondern wahrscheinlich etwas Schwefelwasserstoff addiert enthält. Wiederholte Analysen ergaben ähnliche Resultate, ließen aber untereinander schwankende Werte erkennen, so daß man annehmen muß,

¹ Belege für die Analysenzahlen:

$E = 0.9011$; 150.1 ccm KOH, Index 0.08941; d. i. 16.38 % B.

$E = 0.2065$; 150 ccm J, Index 0.10385, 49.24 ccm $Na_2S_2O_3$, Index 0.10670; d. i. 10.32365 ccm J für $H_2S = 80.13$ % S.

$E = 0.3422$; 10 ccm CS_2 0.0003 g Rückstand, Probe darin gelöst 0.0072 g Rückstand = 0.0069 g Differenz = 2.01 % S.

$E = 0.2901$; 45.21 ccm KOH, Index 0.0894137; d. i. 15.32 % B.

$E = 0.2092$; 250 ccm J, Index 0.10323; 131.5 ccm $Na_2S_2O_3$, Index 0.11370; d. i. 10.8960 ccm J für H_2S ; d. i. 83.18 % S.

Differenz auf 100 bei der ersten Analyse O und OH, bei der zweiten Analyse O, OH und mech. S.

dafs die Addition von H_2S in verschiedenen Mengen vor sich gehe und offenbar von der Stärke des Schwefelwasserstoffstromes, Temperaturschwankungen und ähnlichen Faktoren abhängig ist. Eine Analyse mit stark variierenden Zahlen möge noch angeführt sein:

15.32% B
83.18 „ S.

Nachdem bei der WÖHLER-DEVILLESchen Methode für eventuelle Addition von Schwefelwasserstoff an Borsulfid analoge Verhältnisse vorliegen, wäre es nicht unmöglich, dafs das bei dieser Methode gewonnene Sulfid ebenfalls kein absolut reines B_2S_3 sei.

Die Synthese von Borsulfid als Folge der Eigenschaften des Bors auf Grund seiner Stellung im periodischen System der Elemente.

Die Gewinnung des Borsulfids aus elementarem Bor, B_2O_3 , Ferro- und Manganbor durch S, CS_2 und H_2S , wie sie aus dem Voranstehendem verfolgt werden kann, ist eine Folge seiner chemischen Affinität von Schwefel zu B, die durch seine Stellung im natürlichen System erklärt wird.

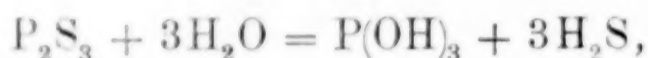
Die Erfahrung lehrt, dafs bei der Anordnung der Elemente in den Gruppen:

III	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
	Sn	As
		Sb
		Bi

das in der Mitte stehende Silicium, welches in vieler Beziehung dem Kohlenstoff ähnelt, in bezug auf seine Zusammensetzung ein demselben analoges Sulfid SiS_2 bildet, hingegen Bor und Aluminium einerseits, sowie Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut andererseits untereinander ähnliche Verhältnisse zeigen.

Während CS_2 eine nur mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit darstellt, die in Wasser nur mit $\frac{1}{1000}$ seines Gewichtes löslich ist, bildet SiS_2 seidenartige Nadeln, die an der feuchten Luft oder in Berührung mit Wasser sich heftig unter Bildung von H_2S und Kieselsäure zusetzen, wodurch es einigermaßen dem B_2S_3 ähnelt. Ausser diesen Sulfiden sind das, dem CO entsprechende Sulfid CS und Si_2S_2 bekannt. Die Elemente der

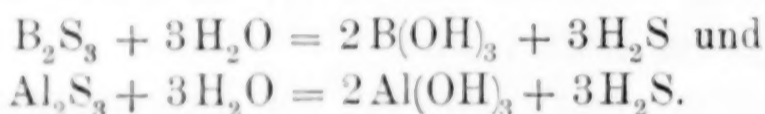
Stickstoffgruppe bilden, entsprechend ihrer Drei- und Fünfwertigkeit gegenüber dem Schwefel die Sulfide P_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , sowie Pentasulfide mit Ausnahme des Wismut. P_2S_3 ,¹ das durch Vereinigung seiner Elemente erhalten werden kann, ist ähnlich dem B_2S_3 eine feste krystallisierte Verbindung, die durch Wasser analog zerlegt wird:



die Sulfide P_2S_5 , P_4S_7 , P_4S_3 , P_3S_6 zeigen gradatim geänderte Verhältnisse.

Die Sulfide von Arsen, Antimon und Wismut, welche zum Unterschied von B_2S_3 und Al_2S_3 auch auf wässrigem Wege erhalten werden können, besitzen nicht mehr die Eigenschaft, mit Wasser zu hydrolisieren.

Die Sulfide B_2S_3 und Al_2S_3 sind insofern auch analog, als sie nur auf trockenem Wege herstellbar sind, da das durch Fällung hergestellte Al_2S_3 sofort durch Wasser quantitativ hydrolytisch gespalten wird und ein Gegegenstück der Zersetzung des B_2S_3 liefert. Die Reaktionen verlaufen im folgenden Sinne:



Das anfänglich hydrosol $Al(OH)_3$, das in mancher Beziehung der $B(OH)_3$ besonders nahesteht, geht nach und nach in das Hydrogel über, namentlich bei höherer Temperatur.

Verlauf des Glühprozesses bei Ferrobor.

Um einen Einblick in den Verlauf des Prozesses bei der Gewinnung des Borsulfids aus dem Ferrobor zu bekommen, wurden die bei den Glühoperationen erhaltenen Reaktionsprodukte phasenweise quantitativ auf ihren Borgehalt untersucht.

Hierbei hat sich ergeben, daß beim Glühen von einer 3.0488 g¹

¹ Belege für die Analysenzahlen:

$E = 3.0488$ g Ferrobor.

1 ^h	156.2 ccm KOH,	Index 0.0894137,	d. i. 5.03 % B
2	93.81 „ „	„ 0.0894137, „	3.02 „
3	26.41 „ „	„ 0.0894137, „	0.85 „
5	6.83 „ „	„ 0.0894137, „	0.22 „
6	0.93 „ „	„ 0.0894137, „	0.03 „

Im Auffangswasser:

29.20 ccm KOH, Index 0.0894137, d. i. 0.94 % B

Summa 10.09 % B.

schweren Ferrobormenge innerhalb nachstehender Zeitspannen folgender Borverbrauch zu konstatieren war:

Stunden:	1	2	3	5	6
Prozente B:	5.03	3.02	0.85	0.22	0.03
	$T = \text{Antimonschmelze;}$			über diese hinaus	

Die am Ende des Apparates entweichenden Borsulfidspuren wurden in Wasser aufgefangen, wo sie sich unter Bildung von Borsäure zersetzten. Während der Dauer der Glühoperation wurde eine Sulfidmenge aufgefangen, die einen Verbrauch von 0.94% B im angewendeten Borid entspricht, mithin war eine Gesamtausbeute von Borsulfid, die 10.09% B im Ferrobor gleichkommt, zu verzeichnen. Da das Ferrobor aber 20% B enthält, so verbleibt demnach nach der Glühung noch die Hälfte des Bors zurück, die offenbar aus einem besonderen Grunde nicht in Reaktion tritt.

Auf Grund der Zahlen kann man ersehen, daß der Prozeß in der ersten Stunde am regsten verläuft, sich in der zweiten mindere, in der dritten verflache bis er nach der sechsten ganz ausbleibt. In der letzten Phase des Prozesses ist eine erhöhte Temperatur nötig, auch nimmt die Neigung der Sulfidnebel sich krystallisiert niederzuschlagen, mit der Dauer der Glühoperation ab. In den letzten 2 Glühstunden scheiden sich meist nur amorphe, stark mit Schwefel verunreinigte Massen ab. Da nur 10.09% B des Ferrohors gegen Schwefel reagiert, so kann man aus 10 g Ferrobor 2.7 g Borsulfid herstellen, wovon sich schon 2.16 g in den ersten 2 Glühstunden bilden.

Bei der Gewinnung des Sulfids aus amorphem Bor läßt sich überdies auch nicht das gesamte Bor in Borsulfid überführen, was bereits WÖHLER bekannt war, stets hinterbleibt ein Rückstand, der teils von Verunreinigungen des käuflichen Bors herrührt, teils aus Bor selbst besteht, so daß beim Glühen das Bor sich im Schwefelwasserstoff ähnlich verhält, wie im Wasserstoffstrome, woselbst es reaktionswiderstandsfähiger wird.

Bemerkenswert ist es, daß die Gewichtszunahmen des Ferrohors beim Sulfidieren nicht im direkten Verhältnisse zur Borsulfidbildung und demnach zur Borverminderung im restierenden Produkte stehen. Laut angestellten Untersuchungen wird das rückständige Glühprodukt stärker sulfidiert, als der Borabnahme entspricht. Eine 3.0488 g schwere Probe erfuhr nachstehende Gewichtszunahmen und gab hierbei folgende Bormengen in Form des Sulfids ab:

Stunde:	Gewichtszunahme:	Borabgabe:
1.	1.0304	5.03
2.	0.2568	3.02
3.	0.0066	0.85
5.	0.0308	0.22
6.	0.0100	0.03

Analyse von Ferrobor.

Das merkwürdige Verhalten des Ferrobor beim Glühen in Schwefelwasserstoff, wobei sich ergab, daß anstatt 20% B nur 10% in Reaktion traten, veranlaßte nachstehende Versuche, nachdem eine Anfrage an Herrn GOLDSCHMIDT, ob er detaillierte Analysenresultate besitze, verneinend beantwortet wurde.

Schon die Lösungsversuche, die bis heute noch nicht völlig abgeschlossen sind, ergaben ein interessantes Verhalten des Borids, das einigen Einblick in die mutmaßliche Zusammensetzung desselben gestattete. Bei dem späteren Studium über das Verhalten des Ferrobor beim Glühen im Chlorstrom wurde die Kenntnis, wie später mitgeteilt wird, noch einigermaßen erweitert. Für die Beurteilung des vorliegenden Borids erscheint besonders der Umstand wichtig, daß das in Salzsäure lösliche Produkt gegenüber Königswasser ein ganz eigentümliches Verhalten aufweist, das speziell gegenüber die Resultate beim Behandeln mit Chlor kontrastiert. Das Ferrobor ist auch in Königswasser nicht völlig löslich und hinterbleibt ein Rückstand, der später als ein resistentes, säurefestes Borid erkannt wurde. Nachdem die rückständigen Boride auch mehrtägiger Behandlung mit Königswasser widerstehen und vom ursprünglichen Ferrobor stets konstante Mengen hinterblieben, wie wiederholte Kontrollen bewiesen, so drängt sich eine Parallele zu den Ferrosiliciden auf, die bekanntlich mit höherem Siliciumgehalte säurewiderständig werden, während Ferrosilicierungen vom geringerem Siliciumgehalte es nicht sind. Das durch Königswasser gelöste und rückständige Borid wurde quantitativ bestimmt und konnten nachstehende Mengen¹ erhalten werden:

¹ Belege für die Analysen:

$E = 0.6990$; CuO 0.0027; d. i. 0.30 %; SiO_2 0.0956, d. i. 13.67 %; Fe_2O_3 0.6905, d. i. 69.14 %.

$E = 0.6177$; SiO_2 0.0846; 13.69 %, Fe_2O_3 0.6135, d. i. 69.52 %, CuO 0.0026, d. i. 0.33 %.

Kupfer und Zinn, sowie Mangan sind als zufällige Substanzen anzusehen.

	I.	II.
Nach Art der Gangart erhaltene Boride	13.69 %	13.67 %
In Lösung gegangenes Eisen	68.98 „	69.14 „
Cu	0.33 „	0.30 „
Sn, Mn in Spuren	0.00 „	0.00 „
An Eisen gebundenes labiles B . . .	16.46 %	16.89 %

Folgerungen aus den Analysen von Ferrobor.

Das Analysenergebnis läßt einige Schlüsse ziehen. Vorerst erfuhr man durch die Analyse, daß Ferrobor kein homogenes Produkt sein kann, da beiläufig $\frac{1}{8}$ der Masse säurewiderstandsfähig ist, während es der andere Teil nicht ist. Das durch Königswasser aufgeschlossene Feroborid, das in der Analyse mit 69.33 % Fe und 16.67 % B gefunden wurde, ergibt auf 100 gerechnet **19.38 % B** und **80.61 % Fe**. Die konstant gefundenen 13.76 % säurewiderständigen Boride haben indirekt ermittelt die Zusammensetzung: $20 - 16.46 \% B = 3.53 \% B$ und $80 - 68.98 \% Fe = 11.02 \% Fe$, auf 100 gerechnet = **24.26 % B** und **75.73 % Fe**.

Vergleicht man beide Boride:

Lösliches:	Unlösliches:
19.38 % B	24.26 % B
80.61 „ Fe	75.73 „ Fe

so findet man, daß das Ferrobor mit höherem Borgehalte widerstandsfähiger ist, mithin tatsächlich ein ähnlicher Fall wie bei Ferrosilicium vorliegt, von welchen das stark siliciumhaltige Metillüre jedweden Säureangriff widersteht.

Eine Zusammenstellung von theoretisch naheliegenden Boriden ist im folgenden gegeben, wobei der Umstand, daß die meisten der angeführten Verbindungen sich mit den üblichen Anschauungen über Wertigkeit nicht in Einklang bringen lassen, keineswegs von Bedeutung ist, da bisher sehr viele Verbindungen bekannt geworden sind, deren Formeln der üblichen Valenzlehre widerstreben:

Fe_2B	8.9 % B	91.1 % Fe
FeB	16.4	83.6
Fe_3B_4	20.85	79.15
Fe_2B_3	22.75	77.25
FeB_2	28.20	71.80

Vergleicht man die Analysenresultate mit den Prozentgehalten der theoretischen Boride, so findet man, daß das in Lösung gegangene Borid der Hauptsache nach der Formel Fe_3B_4 entspräche, während das säurefeste Borid der Zusammensetzung nach zwischen Fe_2B_3 und FeB_2 liege. Das Eisenborid von der Formel FeB entsteht im elektrischen Ofen beim Erhitzen mit Schmiedeeisen. Die gelbgraue Masse, die im O mit hohem Glanze verbrennt, wird in HNO_3 gelöst, mithin stimmen die Analysenresultate, die als restierendes Borid nicht FeB ergeben, mit bekannten Tatsachen überein. Bei der Synthese des Borsulfids aus dem Ferrobor sind wohl ohne Zweifel vor allem die wenigen festhaftenden Bormengen des ursprünglichen Borids, das sind 16.95% zur Reaktion herangezogen worden, allerdings nur teilweise, nämlich 10.66%, so daß Königswasser 6.95% mehr Bor in Reaktion treten liefs.

Der Glührückstand.

Infolge eintretender Sulfidierung wird das rückständige Borid schwerer. Ginge die Sulfidierung am Eisenatom zu Eisensulfür vor sich, was nahe läge, so müßte eine verwendete Probe vom Gewichte 3.0488 g, 3.3307 g schwer werden, wohingegen die Wägung des Sulfids 4.3840 g zeigte. Man ist nun gezwungen, eine höhere Sulfidierung anzunehmen, vielleicht teilweise zu FeS_2 oder Fe_2S_3 , schließlich liegt aber der Gedanke nahe, daß das rückständige Produkt, das Eisen, Bor und Schwefel enthält, eine gewisse Menge B_2S_3 addiere oder ein Teil des widerstandsfähigen Bors im Produkt sulfidiert wurde, ohne beim Prozesse abgespalten zu werden. Diese Annahme ist aus dem Grunde nicht unwahrscheinlich, da die geglühte Masse auch dann, wenn keine Borsulfidgewinnung aus ihr möglich ist, sehr lange Zeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, was durch eine Zersetzung des Produktes bedingt sein muß. Die Annahme, das an das restierende Produkt B_2S_3 addiert sei, oder eine im Schwefelwasserstoff nicht ohne weiteres zerlegbare Eisen-Borschwefelverbindung vorliege, wird auch durch den Umstand gestützt, daß der Rückstand anfänglich mit einem zischenden Geräusche einen Teil in Lösung gibt, wenn er mit Wasser übergossen wird. Nachdem in der Lösung die Zerfallsprodukte von B_2S_3 nachgewiesen werden können, so dürfte es sich zunächst um absorbiertes oder leicht addiertes Borsulfid handeln. Der Umstand aber, daß der Rückstand in Wasser noch ziemlich lange eine Zersetzung unter Abscheidung von Borsäure und Schwefelwasserstoff erfährt, läßt doch vermuten.

dafs man es mit einer im Schwefelwasserstoffstrome widerstandsfähigen Eisenborverbindung zu tun haben könnte.

Die Berechnung, die das Gewicht 3.3307 als Maximalgewicht bei einfach sulfidiertem Eisenatome im Glührückstand ergibt, ist folgende. Da durch die Synthese aus dem Ferrobor 10.09% B in Sulfid umgewandelt wurden, so bleiben von den in Rechnung kommenden 16.67% B noch 6.58 indifferent, nicht ausbeutbar. In der Probe von 3.0488 sind 10% B in Sulfid umgewandelt, weshalb sie nunmehr 2.74117 g schwer sein dürfte. Nachdem die in Königswasser widerstandsfähigen Ferroboride, das sind 13.76% und das 6.58% indifferentes Bor nicht sulfidiert werden sollten, so nähmen daher an der Gewichtszunahme nur 2.74117—0.62012 g (d. i. 13.76 + 6.58%) = 2.12105 g teil. Nähme nun diese Substanz im Verhältnis 56:32 zu 88 zu, wie dies bei Bildung von Eisensulfür der Fall ist, so müfste sie 3.3307 schwer werden, während die Wägung 4.3834 ergab. Eine Analyse des Glührückstandes wurde zur Orientierung vorgenommen, wobei nachstehende Werte erhalten wurden.

8.19% Gangart
49.2 „ Fe labil
34.4 „ S
8.21 „ labiles B.¹

Ob das durch Lösung in Salzsäure aufgeschlossene Produkt als eine homogene Substanz aufzufassen ist, sollen künftige Berichte zeigen.

Verlauf des Glühprozesses bei Manganbor.

Verwendet man zur Gewinnung von Borsulfid Manganbor, so liefse sich infolge seines höheren Borgehaltes eine reichlichere Ausbeute erwarten, welche Annahme scheinbar in der bedeutend länger andauernden Sulfidentwicklung eine Stütze findet.

Das Borid wird infolge der Sulfidierung gelbgrün, doch bäckt die Masse selbst bei sehr gesteigerter Temperatur niemals fester zusammen. Innerhalb folgender Zeiten wurden nachstehende Bormengen als Sulfid frei gemacht.

¹ Belege für die Analysen:

$E = 0.2964$. Vorlage 89.8 ccm J, Rücktitration 57.45 ccm $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$; d. i. 34.40% S.

Lösungsrückstand in HCl = 0.0240 g, d. i. 8.1% Gangart 0.2081 g Fe_2O_3 , d. i. 49.14% Fe.

1 ^h	3.6 % B ¹
2	1.92
3	1.07
4	0.31
5	0.13
6	0.08
7	0.065

Im Auffangwasser während des Prozesses:
0.94 % B als Sulfid aufgefangen.

Die Gesamtabgabe von Bor aus dem Boride ist mithin 8.11 %. Der Prozess beginnt anfänglich mit guter Ausbeute, erreicht aber schon in der ersten Stunde der Glühung sein Maximum, das allerdings geringer ist wie bei Verwendung von Ferrobore und nimmt ständig ab, hält aber bedeutend länger an als bei diesem. Die Gesamtausbeute ist nicht nur der Menge nach, sondern in Anbetracht der erforderlichen Zeit als ungünstig zu bezeichnen.

Auf Grund dieses Verhaltens der beiden Boride beim Glühen im Schwefelwasserstoffstrom kann man annehmen, daß die Affinität des Mangans zum Bor größer sei als die des Eisens zu diesem. Diese Annahme stimmt einmal mit der prozentualen Zusammensetzung der GOLDSCHMIDTSchen Boride überein, auch findet man bei der Sulfidierung eine Bestätigung hierfür, da das Ferrobore in der Zeit, in welcher das Manganbor $\frac{1}{10}$ seines Borgehaltes in Reaktion treten ließ, bereits ein $\frac{1}{4}$ seines Bors abgab. Die zähe und langsame Borabgabe im Manganbor steht ohne Zweifel mit der größeren Affinität des Bors zum Mangan im Zusammenhang. Bemerkenswert ist es wieder, daß die Gewichtszunahme bei Manganbor während des Sulfidierens abermals nicht proportioniert der Borabgabe ist. Bei einer 2.8452 g schweren Manganprobe wurden nachstehende Phasen beobachtet:

¹ E = 2.8452 g Manganbor.

1 ^h	B ₂ S ₃ gelöst in H ₂ O, KOH vom Index	0.0894137	105.30 ccm, d. i.	3.6 % B
2	" " " " " "	0.0894137	55.69 " "	1.92 "
3	" " " " " "	0.0894137	31.05 " "	1.07 "
4	" " " " " "	0.0894137	8.98 " "	0.31 "
5	" " " " " "	0.0894137	3.82 " "	0.13 "
6	" " " " " "	0.0894137	2.32 " "	0.08 "
7	" " " " " "	0.0894137	1.88 " "	0.065 "
Auffangwasser	" " " " " "	0.0894137	27.25 " "	0.94 "

Summa: 8.115 %

Zunahme:	Borabgabe:
0.5065	3.6 ‰
0.1786	1.92
0.5040	1.07
0.0370	0.31
0.0092	0.13
0.0080	0.08
0.0060	0.065
0.0065	0.000.

Analyse des Manganbors.

Dieses Borid zeigt gegenüber Königswasser ein ähnliches Verhalten wie das Ferrobor. Auch läßt Königswasser eine verschiedene Wirkung als Chlor beim Glühen erkennen. Das Manganbor ist im Königswasser nicht völlig löslich, auch hier verbleibt eine konstante Menge eines resistenteren Borids. Das analoge Verhalten von Ferrobor und Eisensilicid ist auch bei Manganbor wieder zu finden. Nachdem die Säurefestigkeit mit abnehmendem Metallgehalt bei den ersten beiden zunimmt, so ist die geringere Löslichkeit des Manganbors in Mineralsäuren naturgemäfs. Das durch Königswasser gelöste und rückständige Borid wurde wieder quantitativ bestimmt, wobei sich nachstehende Werte ergaben:

Nach Art der Gangart abgeschiedene Boride	23.13 ‰
In Lösung gegangenes Mn	66.12 „
Spuren von Sn und Fe	
An Mangan labil gebundenes B	10.75 ‰

Folgerungen aus der Analyse von Manganbor.

Die Art der Lösung beweist zunächst wieder die heterogene Zusammensetzung des Borids. Während aber bei Ferrobor nur 13.69 ‰ in Königswasser unlösliche Boride enthalten sind, besitzt Manganbor 23.13 ‰, eine Zahl, die neuerdings die gröfsere Affinität des Bors gegen Mangan als gegen Eisen beweist, andererseits beobachten läßt, dafs mit zunehmendem Borgéhalte die Boride säurewiderstandsfähiger werden. Das in Lösung gegangene Borid, das in der Analyse mit 66.12 ‰ Mn und 10.75 ‰ B gefunden wurde, ergibt auf Hundert berechnet:

86.01 ‰ Mn
13.90 „ B.

Die konstant gefundenen 23.13% säurewiderstandsfähigen Manganboride haben, indirekt ermittelt, die Zusammensetzung $30 - 10.75\% = 19.25\%$ B und $70 - 66.12\% \text{ Mn} = 3.88\%$ Mn; auf Hundert gerechnet:

16.77% Mn

83.22 „ B.

Vergleicht man das lösliche Borid mit dem unlöslichen, so findet man abermals die Bestätigung, daß das Borid mit abnehmendem Metallgehalte widerstandsfähiger wird.

Eine Zusammenstellung theoretischer Manganboride:

Mn_2B	9.09% B	90.91% Mn
MnB	16.67 „	83.33 „
Mn_3B_4	21.06 „	78.94 „
Mn_2B_3	23.07 „	76.93 „
MnB_2	28.58 „	71.42 „
MnB_{25}	83.09 „	16.91 „

zeigt beim Vergleich der Prozentzahlen der theoretischen Verbindungen mit den Analysenzahlen, daß das in Lösung gegangene Manganborid der Hauptsache nach MnB sei; während der Rückstand aus Boriden mit sehr hohem Borgehalte bestehen müßte, wenn nicht die Annahme, daß er aus elementarem Bor und Boriden bestände, näherliegend wäre.¹

Bei der Synthese des Borsulfids aus dem Boride sind sehr wahrscheinlich vor allem die weniger festhaftenden Bormengen, d. h. 10.75% zur Reaktion herangezogen worden, doch auch nicht vollständig, da hierbei nur 8.11% in Reaktion traten.

Der Glührückstand.

Auch hier wurde der Rückstand des Borids beim Glühen in Schwefelwasserstoff schwerer. Eine 2.8452 g schwere Probe, die 23.13% in Königswasser nicht aufschliefsbare Boride enthielt, wurde sulfidiert und da, von den 10.75% B, die durch Königswasser aufgeschlossen wurden, nur 8.11% in Reaktion traten, so waren 10.75 bis $8.11\% = 2.64\%$ indifferent. In der Probe sind demnach

¹ Bekanntlich dissoziieren auch gewisse Boride bei verschiedenen Temperaturen, welche Erscheinungen bei den Borverbindungen mit C, Si, Mg, Al usw. bekannt sind. (Abhandlung von WEINTRAUB, Generalvers. d. Americ. Electrochem. Society in New York 30. Nov. 1909.)

$23.13 + 2.64\% = 25.77\%$ B an der Sulfidierung als ausgeschlossen zu betrachten. Dadurch, daß 8.11% B in Sulfid verwandelt wurde, ist die Probe vom ursprünglichen Gewicht 2.8452 um 0.23074 leichter geworden, das ist 2.61446 g schwer. Nachdem die 25.77% , welche bei der Sulfidierung indifferent bleiben sollten, keine Gewichtsvermehrung bewirken dürften, so könnten an der Sulfidierung nur: $2.61446 - 0.7332$ (25.77%) = 1.8812 g teilnehmen. Nähmen 1.8812 g im Verhältnis $56:32 = 88$ zu, so müßten sie $1.8832 + 1.0749 = 2.9560$ g schwer werden, während die Analyse 3.6445 ergab, mithin bestehen ähnliche Verhältnisse wie sie beim Glührückstand von Ferrobor anzunehmen sind. Das Verhalten des Rückstandes gegen Wasser ist analog wie beim Ferrobor, so daß man gleiche Folgerungen daraus ziehen kann, daß hier vielleicht teils addiertes Borsulfid aufträte, teils daß eine im Schwefelwasserstoff widerstandsfähige Manganborverbindung vorliege.

B. Verhalten der Boride gegen Chlor.

Das Ferrobor beim Erhitzen im Chlorstrome.

Das Ferrobor reagiert beim Glühen gegen Chlor und liefert mehrere Reaktionsprodukte.

Glüht man es in einer Verbrennungsröhre im getrockneten Chlorstrome von gebräuchlicher Schnelligkeit bei ungefähr der Temperatur, die zur Herstellung von Borsulfid aus dem Ferrobor verwendet wird, so bilden sich eine Reihe von Reaktionsprodukten, deren Hauptmengen in der Verbrennungsröhre selbst verbleiben. Mit Vorteil wird ein Meißner Schiffchen verwendet.

Die flüchtigen Produkte von fester Konsistenz sammeln sich in geringer Menge in den an das Verbrennungsrohr angefügten U-Röhren, auch schon teilweise am Ende der Verbrennungsröhre an, während die Hauptmasse des Reaktionsproduktes, das von rotbrauner Farbe ist, im Verbrennungsrohre verbleibt und sich in geringer Entfernung von der Glühstelle absetzt. Nächst der Glühstelle sondert sich eine abgegrenzte Zone von Eisenverbindungen ab, die sich von außen am Rohre als schwarzblauer Ring bemerkbar machen, deren Substanz im losen Zustande grünlich schillert und wasserfreien Eisenchloridkryställchen ähnelt. Die darauffolgenden Sublimate, die sich bis an das Ende des Verbrennungsrohres hinziehen, sind von bräunlicher Farbe. In den an das Verbrennungs-

rohr angeschlossenen U-Röhren setzt sich ein schwacher Beschlag von fleischroter Farbe ab. Die aus dem Apparate entweichenden Dämpfe färben die Flamme grün und enthalten noch flüchtige Substanzen, die in Gefäßen mit Kältemischung zurückgehalten wurden. Das hierbei erhaltene Produkt ist eine lichtbrechende Flüssigkeit von gelblicher Farbe.

Während des Glühens des Ferrobors im Chlorstrome kann man eine fortschreitende Veränderung der grauen, metallischfarbigen Probe beobachten. Bei geringer Chlorzufuhr geht eine Veränderung vor sich, sobald erwärmt wird; schwache Nebel beginnen sich zu bilden und ziehen in der Richtung des Gasstromes fort. Sorgt man dafür, daß eine reine Chloratmosphäre als Strom von gewöhnlicher Schnelligkeit durch die Röhre streicht und bringt das eine Ende des Glühschiffchens der Probe zum Erglühen, so schreitet die Verbrennung selbsttätig durch die ganze Masse hindurch fort. Bei erhöhter Temperatur und stärkerer Gaszufuhr ist es kein gleichmäßiges Abbrennen mehr, sondern die ganze Probe gerät in ein lebhaftes Funkensprühen.

Unterbricht man in den ersten Stadien eines langsameren Verglühens den Prozeß, so verbleibt im Glühschiffchen eine weißliche Masse, die neuerlich im Chlorstrome erhitzt, rotglühend, oberflächlich eine dickliche Flüssigkeit bildet, die fortwährend Gasperlen entbindet. In den späteren Stadien der Verbrennung mäßigt sich das Funkensprühen, die gesamte Restmasse reagiert ruhiger, nur ab und zu leuchten einzelne Partikelchen der Probe wie elektrisches Kohlenlicht auf.

Die bei der Glühung erhaltenen Reaktionsprodukte.

A. Das flüssige Produkt.

Die mit Kältemischung versehenen Kondensationsgefäße enthalten, wie bereits erwähnt wurde, ein flüssiges Produkt. Der Gedanke liegt nahe, daß man es mit Borchlorid zu tun habe, nachdem das in dem Boride enthaltene Bor schon teilweise in der chemisch weniger wirksamen Schwefelwasserstoffatmosphäre in Reaktion trat.

Wir kennen mehrere Methoden zur Herstellung von Borchlorid; die von BERZELIUS, welche dasselbe aus amorphem Bor durch Verbrennen im Chlorstrome herstellt,¹ erscheint einerseits als Analogie

¹ *Pogg. Ann.* 2, 147. Nach DUMAS durch Erhitzen von B mit HgCl_2 , PbCl_2 , AgCl , sowie Überleiten von Cl über ein glühendes Gemenge von ge-

der WÖHLER-DEVILLESchen Methode, die das Sulfid aus amorphem Bor durch Glühen im Schwefelwasserstoff erhält, läßt aber andererseits erhoffen, daß die GOLDSCHMIDTSchen Boride auch bei Behandlung mit Chlor Borchlorid liefern. Das in dem gekühlten U-Rohre aufgefangene flüssige Produkt ist ohne Zweifel eine Borchlorverbindung. In den ersten Glühphasen ist es eine nahezu schwach gelbliche Flüssigkeit, die aber gegen Ende des Prozesses stärker gefärbt wird. Nachdem das Chlorid ungeheuer flüchtig ist, so genügt nicht ein Kondensationsgefäß, sondern man muß mehrere anwenden, da sonst die aus dem Apparate austretenden Gase stark an der Luft rauchen. Destilliert man die Flüssigkeit aus dem Kondensationsgefäß neuerlich, so erhält man eine etwas stärker lichtbrechende Flüssigkeit, die Hg, welches zur Entfernung von absorbiertem Chlor angewendet wird, unter Schwarzfärbung angreift. Einige Eigenschaften, die das Reaktionsprodukt als Borchlorid ansprechen lassen, sind folgende. Die Flüssigkeit, welche leicht beweglich und ziemlich lichtbrechend ist, raucht an der Luft sehr stark, was auf einer Zersetzung der Verbindung beruht. Sie kann ohne weiteres in einem durch die Hand angewärmten Gefäße destilliert werden, und da sie, um Zersetzung zu vermeiden, stets verstöpselt aufbewahrt werden muß, darf das Aufbewahrungsgefäß niemals in normal temperierten Räumen stehen. In eine größere Menge Wassers gegossen, zersetzt sie sich explosiv und können in der erhaltenen Lösung Salzsäure und Borsäure nachgewiesen werden. Mit wenig Wasser vereinigt, liefert sie ein weißes Präzipitat, das beim Glühen im Wasserstoffstrome amorphes Bor hinterläßt. Beim Lösen der Verbindung in Wasser kann eine starke Wärmeentwicklung nachgewiesen werden. Auch Ammoniaklösung fällt das Produkt unter starker Erwärmung, getrocknetes Ammoniakgas erzeugt hingegen ein weißes krystallinisches Präzipitat, das im Wasser gelöst, sich unter Boratbildung zersetzt. Der Siedepunkt des reinen Borchlorids ist nach REGNAULT 18.23° bei 760 mm Druck. Das erhaltene Produkt zeigte aber stets einen etwas höheren, woraus man annehmen muß, daß dasselbe kein reines Chlorid sein kann. Auch die nach anderen Methoden hergestellten Borchloride sind anfänglich gelb, welche Farbe von absorbiertem Chlor herrührt, doch kann

pulvertem B_2O_3 + Kohle, *Ann. chim.* [2] 31, 436; 33, 376, ferner bei Einwirken von trockenem HCl auf B, oder aus B und AgCl oder $HgCl_2$, GUSTAVSON, *B.* 3, 426; 4, 979; *W. J.* [2] 6, 521, oder aus 2 Teilen PCl_5 und 1 Teil B_2O_3 .

man sie durch Hg entfärben, welche Methode jedoch bei dem aus Ferrobor erhaltenen Produkte fehlschlägt, nachdem das Quecksilber einen großen Teil des Borchlorids absorbiert und die vom Quecksilber befreite Flüssigkeit noch immer etwas gelb gefärbt bleibt. Das schwarz gefärbte Quecksilber scheint eine ziemliche Menge von BCl_3 absorbiert oder addiert zu enthalten, nachdem es auf Wasser ähnlich wie freies Borchlorid reagiert. Wiederholte Destillationen lichten das Chlorid ebenfalls nicht völlig. Die Gelbfärbung der durch Quecksilber behandelten Flüssigkeit kann nicht mehr von Chlor herrühren, sondern muß irgend einen anderen Grund haben. Durch Sulfocyankalium können im erhaltenen Chloride geringe Mengen Eisen nachgewiesen werden, die sich in der Flüssigkeit befinden.

Es dürfte sich um mitgerissenes Eisen aus einem Chloride handeln, durch welche Verunreinigung, die möglicherweise von sehr flüchtigem Chlorid herrührt, nachdem sie selbst bei der sorgfältigsten Arbeit immer wieder auftritt, auch die Abweichung des Siedepunktes erklärt ist.

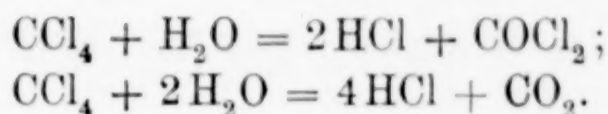
Die Synthese von Borchlorid als Folge der Eigenschaften des Bors auf Grund seiner Stellung im periodischen System der Elemente.

Auch das Verhalten des B zum Cl ist durch seine Stellung im periodischen System gegeben; da die Elemente:

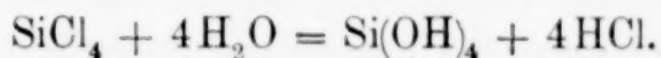
III	IV	III
B	C	N
Al	Si	P
	Sn	As
		Sb
		Bi

in vieler Hinsicht die, bei den Sulfiden erläuterten Eigenschaften entsprechend in den Chloriden wieder zeigen. So lassen sich die Chloride des B, Al und Si analog durch Erhitzen ihrer Elemente, bzw. Oxyde und C im Chlorstrome herstellen. Während C und Cl separiert nicht auf SiO_2 einwirken, reagieren sie gemeinsam; dieselbe Erscheinung können wir beim Al_2O_3 und B_2O_3 beobachten. Abgesehen von der Zusammensetzung, die eine Folge der verschiedenen Wertigkeit der Elemente ist, ähneln die flüssigen Produkte BCl_3 und SiCl_4 in mancher Beziehung einander. Auch das in zerfließlichen Krystallen auftretende AlCl_3 weist graduell übereinstimmendes Ver-

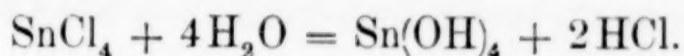
halten beim Lösen in Wasser auf. Das CCl_4 zeigt zwar nach seiner Stellung in der IV. Gruppe eine dem SiCl_4 analoge Zusammensetzung, weist aber Unlöslichkeit in Wasser auf, wird jedoch beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre stufenweise zersetzt, indem geringe Mengen Oxychlorid, grössere eine Spaltung in CO_2 erzielen:



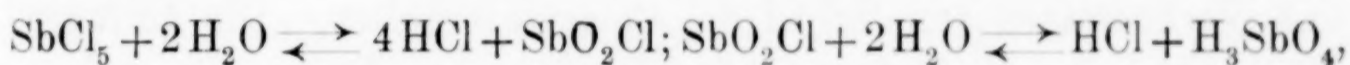
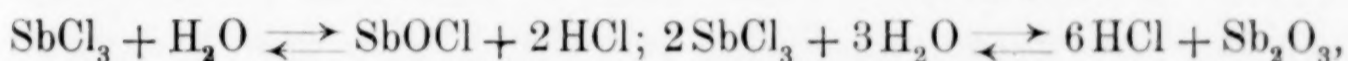
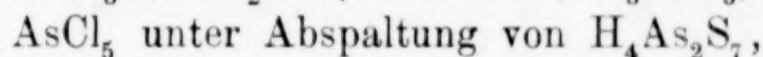
Das SiCl_4 , welches an der Luft raucht, wird bereits in der Kälte zerlegt, wobei die Reaktion in dem Sinne verläuft:



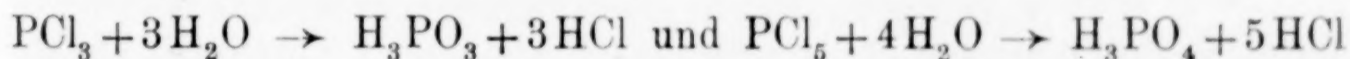
Das $\alpha\text{-SnCl}_4$ reagiert in der Kälte nur in geringen Mengen mit Wasser, während Temperaturerhöhung die Reaktion in nachstehender Weise beschleunigt:



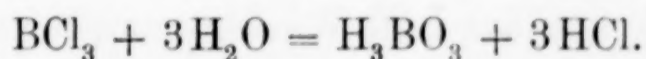
Während die Verbindungen der Arsengruppe unter stufenweiser Spaltung, wie folgt, reagieren:¹



ähneln das flüssige PCl_3 und feste PCl_5 durch seine lebhaftere Reaktion und völlige Zersetzung nach dem Schema:



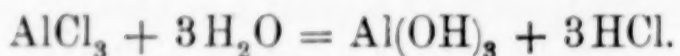
dem Borchlorid mit seinem heftigen Zerfalle in Borsäure + Salzsäure:



Durch die Eigentümlichkeit spielt das auch teilweise Metallcharakter besitzende Bor zu den Elementen der VI. und VII. Gruppe hinüber, nachdem z. B. die Chloride von S, Se, J sofort mit Wasser

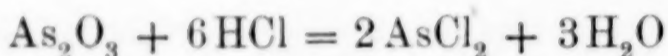
¹ As, Bi und ebenso Sb werden von konzentrierten HCl nicht angegriffen. Diejenigen Elemente, deren Halogenverbindungen durch Wasser nicht oder nur teilweise hydrolytisch gespalten werden, sind im allgemeinen Metalle.

unter Bildung von HCl und dem entsprechenden Hydrate reagieren, aus welchem Grunde auch ihre Chloridherstellung niemals aus dem betreffenden Hydroxyde und HCl möglich wird. Auch das AlCl_3 erleidet eine Zersetzung, da seine Lösung sauer reagiert, und zwar eine hydrolytische Spaltung, die beim Abdampfen der Lösung unter Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd völlig zutage tritt.



Bei der Zersetzung des dem BCl_3 analogen BF_3 geht die $\text{B}(\text{OH})_3$ -Ausscheidung in Form von Krystallschüppchen vor sich.

In bezug auf die Darstellung ähneln speziell die Chloride des Si, Al, B und P in engerer Umgrenzung einander, da ihre Elemente direkte Affinität zu Chlor bezeugen, während Salzsäure auf die Oxyde, mit Ausnahme von Al_2O_3 , kein dem As_2O_3 ähnliches Verhalten:



zeigen, das durch teilweisen Metallcharakter des Arsens zum Ausdrucke kommt.

Wiewohl man nach früheren von den Gliedern der Borgruppe wasserfreie Chloride aus den Elementen oder dessen mit C gemischten Oxyden im Chlorstrome erhalten kann, so kann man mit Ausnahme von Bor aus ihren Doppelsalzen mit NH_4Cl nach dem Abdampfen und Verflüchtigen von NH_4Cl die Chloride erhalten. Die geringere Möglichkeit der Darstellung von Chloriden bei B im allgemeinen, stuft sich graduell gegen die übrigen Elemente der Borgruppe ab.

B. Die festen Produkte.

Wie bereits erwähnt, ist der Röhreninhalt durch die erhaltenen festen Verbrennungsprodukte verschieden nüanciert. Qualitativ ähneln die Substanzen einander in vieler Beziehung. Schon dadurch, daß der Röhreninhalt, sobald er an die Luft gebracht wird, weißer Nebel ausstößt, sichtlich aus der Luft Wasser anzieht und zufließt, wurde man überzeugt, daß man es mit einfachen Eisenchloriden nicht zu tun hat. Im Wasser lösen sich die erhaltenen Salze ohne Unterschied in frisch hergestelltem Zustande sehr energisch unter einem heftig prasselndem Geräusch und starker Wärmeentwicklung. Hierdurch wurde vor allem bewiesen, daß einfache Eisenverbindungen nicht vorliegen, sondern daß man es mit komplexen Eisenborchloriden zu tun habe. Die qualitative Analyse bestätigte diese Annahme.

In der wässerigen Lösung kann man nebst Salzsäure und Borsäure das Eisen, und zwar nur in der Oxydform, niemals in der Oxydulform, nachweisen. Auf diese Eigentümlichkeit, die mit den quantitativen Analysenergebnissen scheinbar in Widerspruch steht, sei besonders hingewiesen. Die Farbe der komplexen Verbindungen spräche eher für das Vorwalten der Eisenoxyd- als Oxydulform, nachdem das Eisenchlorür eine weisse, talkartige Masse ist, während das Chlorid eisenfarbig irisierend erscheint, aber auch schwarzbraune Krystalldrusen liefern kann, die den knapp hinter der Glühstelle entstandenen komplexen Verbindungen ähnlich sehen. Während die Chloride im Chlorstrome sublimierbar sind, zersetzen sie sich an der Luft erhitzt in Fe_2O_3 und B_2O_3 .

Quantitative Analyse der festen komplexen Eisenverbindungen.

Die erhaltenen Produkte versprachen interessante Analysenergebnisse, da eine deutliche Trennung derselben durch die Farbenverschiedenheiten möglich war. Das fleischrote Produkt war in zu geringer Menge vorhanden, als da es definitive Schlüsse zu ziehen gestattete. Die Hauptmasse der Reaktion ist braunrot, zurücktretend zeigt sich die schwärzlich irisierende Verbindung.

A. Das rotbraune Reaktionsprodukt.

Die Analyse dieser Substanz ergab die nachstehenden Prozentzahlen:

30.83 %	Fe ¹
67.20 „	Cl
1.44 „	B
<hr/>	
99.47 %	

Eine Analyse von einer anderen Glühung ergab:

30.99 %	Fe
67.80 „	Cl
1.29 „	B
<hr/>	
99.08 %	

¹ Belege für die Analysenzahlen:

$E = 0.6253$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.2754$, d. i. 30.83 % Fe, Filtrat 1.69880 AgCl, d. i. 87.18 Cl.

$E = 0.7230$; 10.6 ccm KOH; $J = 0.0894137$, d. i. 1.44 % B.

$E = 1.2750$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.56548$, d. i. 30.99 % Fe, Filtrat 3.4948 AgCl, d. i. 67.78 % Cl.

$E = 0.8333$; 10.95 ccm KOH; $J = 0.0894237$, d. i. 1.29 %.

Berechnet man sich die Durchschnittswerte, so erhält man die Zahlen:

30.90% Fe
67.50 „ Cl
1.36 „ B.

Folgerungen aus der Analyse:

Die Analysen bezeugen, daß man es mit einem Körper konstanter Zusammensetzung zu tun haben dürfte. Das aus den Analysenzahlen resultierende Atomverhältnis ist folgendes:

4.49 Fe:15.34Cl:1 B.

Das Verhältnis wird durch Bruchzahlen ausgedrückt, die vielleicht dadurch entstanden sind, daß ein Produkt vorliegt, das als ein Komplex von BCl_3 mit vorwiegend FeCl_3 - und zurücktretend FeCl_2 -Molekülen anzusehen sei. Hält man an der bekannten Valenz des Bors fest, so kann nur das Analysenresultat in der Weise zu deuten sein, daß auch FeCl_2 -Moleküle vorhanden sein müssen, wiewohl die Oxydulform des Eisens nicht nachweisbar ist.

Die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd kann durch mehrere Umstände bedingt sein. Zunächst geht die Zersetzung des Produktes durch Wasser bei starker Wärmeentwicklung vor sich, die für ein Bestehenbleiben der Oxydulform ungünstig wäre, andererseits dürfte das vom Borchlorid durch Wasser freiwerdende Chlor oxydierend wirken und könnten die bei der Zersetzung auftretende Borsäure und Salzsäure nur Endprodukte des Prozesses sein. Die Oxydulform bei Änderung des Lösungsmittels nachzuweisen, konnte nicht erzielt werden; so löst sich die Substanz in CS_2 unter Verfärbung des Lösungsmittels, nur unter Bildung der Oxydform des Eisens. Äther zersetzt sie heftig; geringe Mengen fallen ein Präzipitat, das im Überschuss löslich ist. Ähnlich wie Äther verhält sich auch Alkohol. Nicht mit diesen Lösungsversuchen zusammenhängend, sei erwähnt, daß NH_3 unter starker Wärmeentwicklung reagiert und übersättigte Laugen unter Zischen Niederschläge fallen.

B. Das grün-irisierende Produkt.

Das Produkt knapp hinter der Glühstelle ergab bei der Analyse folgende Gewichtsmengen:

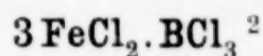
33.25 % Fe¹
2.07 „ B
64.48 „ Cl.

Eine andere Analyse:

33.29 % Fe
2.10 „ B
64.61 „ Cl aus der Differenz.

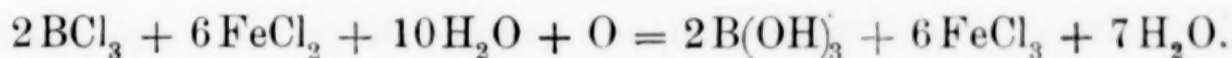
Folgerungen aus der Analyse:

Aus diesen Mengen resultieren die Atomverhältnisse: 3.01 Fe: 9.21 Cl: 1 B, wodurch das Produkt als eine fast reine Verbindung von der Formel $\text{Fe}_3\text{Cl}_6\text{B}$ anzusehen ist, die man, falls man wieder an der bekannten Valenz von Bor gegenüber dem Chlor festhält, als:



anzunehmen hat.

Da aber auch in dieser Verbindung das Eisenchlorür nicht nur die Oxydform nachweisbar ist, so dürfte eine Umsetzung in FeCl_3 außer Zweifel sein, die vielleicht nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein könnte:



Theoretische Betrachtung über die erhaltenen Eisenborchloride.

Wir haben auf Grund der Analyse anzunehmen, daß sich in einiger Entfernung von der Glühstelle komplexe Verbindungen absetzten, die vorwiegend aus mehreren FeCl_3 -Molekülen mit einem BCl_3 -Molekül bestehen. Sehen wir von der Bildung der zurücktretenden Oxydulverbindung ab, so dürfte die abgesetzte Masse, falls

¹ Belege für die Analysenzahlen:

$E = 0.7611$; 16.04 ccm KOH, $J = 0.089417$, d. i. 2.07 % B.

$E = 0.2672$; 0.1269 Fe_2O_3 , d. i. 33.25 % Fe, 0.6967 AgCl, d. i. 64.48 % Cl.

$E = 0.8111$; 17.34 ccm KOH; $J = 0.089417$, d. i. 2.10 % B.

$E = 0.6032$; 0.2393 Fe_2O_3 , d. i. 33.29 % Fe.

² Bei Annahme der Eisenoxydform in der Substanz könnte zwar auch die

$$\begin{array}{c} \text{FeCl}_3 \\ | \\ \text{B} - \text{FeCl}_3 \\ | \\ \text{FeCl}_3 \end{array}$$

komplexe Verbindung berücksichtigt werden, doch liefse sich diese

Struktur mit der Zusammensetzung des rotbraunen Reaktionsproduktes $\text{Fe}_{4.5}\text{BCl}_{15.4}$ nicht ohne weiteres in Einklang bringen.

sie insgesamt als Verbindung aufzufassen ist, vorwiegend die Substanz $4 \text{FeCl} \cdot \text{BCl}$ enthalten.

Das schwärzlich-irisierende Chlorid, nächst der Glühstelle, hat auf Grund der Untersuchung und früheren Ableitung die Zusammensetzung: $3 \text{FeCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$.

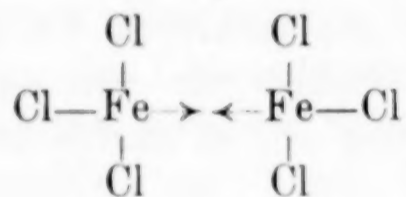
Reines Ferrochlorid bildet weiße Blättchen, die erst bei der Rotglut schmelzen und bei $1300\text{--}1500^\circ$ auf Grund ihrer Dampfdichte der Formel FeCl_2 entsprechen, während bei niederen Temperaturen auch die Moleküle Fe_2Cl_4 bestehen dürften. Die reine Verbindung sublimiert erst über der Rotglut hinaus, was in der komplexen Form nicht der Fall ist. Bekanntlich hängen die Affinitätsverhältnisse der Elemente von der Temperatur und dem Druck ab, der auf den Dissoziationsprodukten lastet, aber auch andere Faktoren physikalischer Natur beeinflussen die Wertigkeit.

Daher erscheint die Zahl der Valenzen, welche ein Atom im Molekularverbande hält, sowie die Stärke, mit welcher die Valenzen die Verbindungen aufrecht zu halten imstande sind, variabel.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe gehen bei höherer Temperatur bekanntlich in ungesättigte über, CO_2 dissoziiert in CO und O , SO_3 in SO_2 und O , NH_4Cl in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$, PCl_5 in $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ usw.

Die in der vorliegenden Arbeit für die Konstitution der Boride aufgefundenen Verhältnisse mögen analog denjenigen der Eisenverbindungen formuliert werden.

Vorausgesetzt, daß dem Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur die Formel Fe_2Cl_6 zukommt, so muß, um diese Formel zu erklären, ein vierwertiges Eisenatom zugrunde gelegt werden:

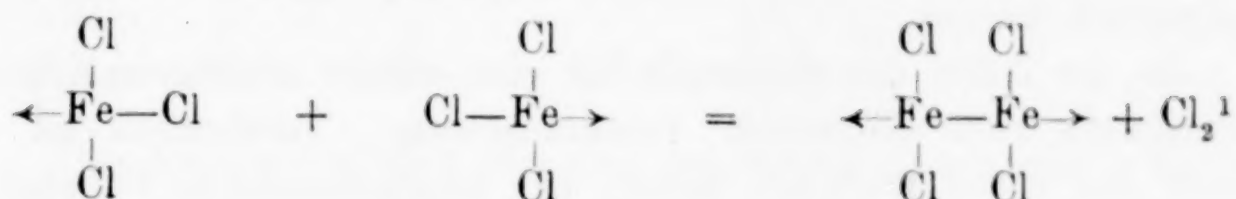


Diese Verbindung dissoziiert bei höherer Temperatur in 2 Mol. FeCl_3 , wonach das Bild der dissoziierten Verbindung folgendes:

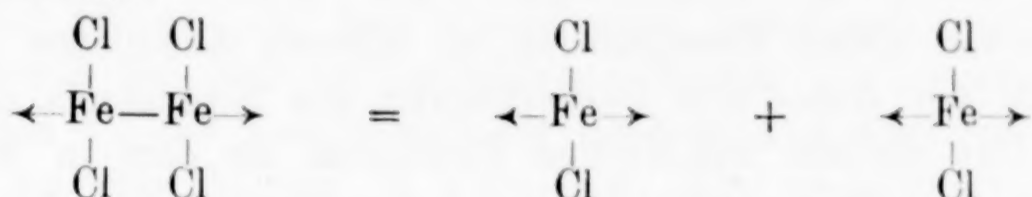


und das Molekulargewicht $\frac{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}{2}$ geworden wäre. Bei sehr hoher

Temperatur tritt der Zerfall in Fe_2Cl_4 ein, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

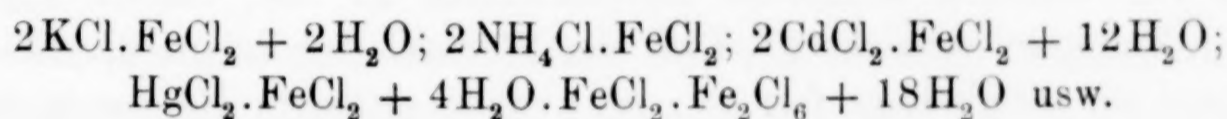


Bei weiterer Dissoziation entsteht das Eisenchlorür von der Formel FeCl_2 :

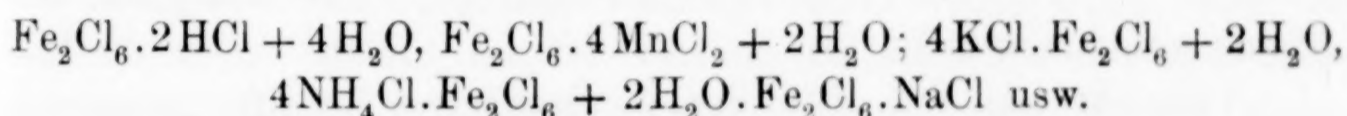


Bekannt ist andererseits das Verhalten, daß vielfach Chloride verschiedener Elemente das Bestreben zeigen, sich unter Bildung höherer Moleküle zu vereinigen. Ein solcher Fall ist beim Eisen sowohl in der Oxydulform, als auch Oxydform bekannt.

So kennt man beispielsweise aus flüssigen Lösungen:



Ferner:



Es existieren daher auch Fälle bei scheinbar nicht ungewöhnlichen Verhältnissen, in welchen nach der allgemeinen Valenzzahl des Elementes zu schließen, die Affinität des betreffenden Atomes erschöpft sein sollte, wo aber doch noch die Fähigkeit eines weiteren Bindevermögens, und zwar des Vermögens zur Bildung von komplexen Molekülen, vorhanden ist.

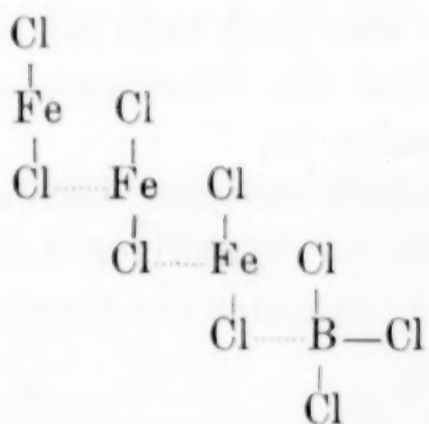
Wenn nun voranstehende Beispiele Verbindungen mit komplexen Molekülen darstellen, die in wässriger Lösung aus ihren Komponenten entstanden sind, so bieten die komplexen Moleküle 3FeCl_2 .

¹ Die Möglichkeit, daß Valenzen niederen Grades sich zu einer Valenz erster Ordnung umwandeln, ist nicht ausgeschlossen, wird aber für gewöhnlich nicht erfolgen, weil die Wirkungen der ersteren nur an bestimmten Stellen der Atomoberfläche angenommen werden, wohingegen eine Hauptvalenz einen bestimmten Abschnitt der Atomoberfläche einnimmt.

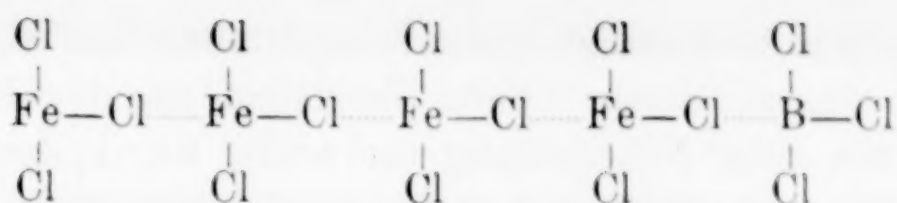
BCl_3 und vielleicht auch $4\text{FeCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$ Beispiele von Anlagerungsverbindungen, die auf trockenem Wege bei höherer Temperatur dargestellt wurden.

In der Nähe der Glühstelle ist eine relativ niedrigere Affinität des Eisens zum Chloratom vorauszusetzen. Tatsächlich ist das Eisen noch auf Grund der ausgeschiedenen Substanzen nach den üblichen Valenzbegriffen zweiwertig geblieben, während die flüchtigeren Verbindungen in der weiteren Entfernung von der Glühstelle die Dreiwertigkeit des Eisens bewahrt haben. Der Aufbau dieser Eisenchloride zu höheren Komplexen ist aber mit Hilfe der Zwei- und Dreiwertigkeit des Eisenatoms nicht erklärt. Das übliche zweiwertige Eisenatom ist dort in Wirklichkeit, mit Ausnahme eines einzigen, dreiwertig und das dreiwertige, mit Ausnahme eines, vierwertig. Diese Valenzen, von denen wir nicht angeben können, warum sie gerade bei dem besprochenen Falle in Kraft treten, müssen tatsächlich vorhanden sein, auch schon früher im Atom gedeckt angenommen werden, da sie die verschiedenen Moleküle in Verband halten. Wir haben es im vorliegenden mit den von WERNER benannten Restaffinitäten zu tun, die die sogenannten fixen Valenzen vermehren. Dafs der Wechsel der Valenz der Eisenatome ein ziemlich grofser ist, geht schon aus dem Umstande hervor, dafs die hypothetische Eisensäure die Sechswertigkeit, das flüchtige $\text{Fe}(\text{CO})_7$ eine, dem Mangan analoge, Siebenwertigkeit der Atome annehmen läfst.

Versucht man mit Hilfe der WERNERSchen Restaffinitäten sich ein Bild von den erhaltenen Verbindungen zu machen, so dürfte dies folgendermafsen aussehen. $3\text{FeCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ entspräche der Konstitution:



Das Produkt $\text{F}_4\text{BCl}_{15}$, falls es als Verbindung aufzufassen ist, hätte folgende:



Das Analysenresultat läßt aber den Schluss ziehen, daß in weiterer Entfernung von der Glühstelle entweder ein konstantes Produkt von Eisenoxyd-Oxydulchloriden vorliege oder Komplexe von Verbindungen vorhanden wären, wobei erstere vorwiegen.

Wir können aus dem Vorliegenden entnehmen, daß bei B, ähnlich wie bei dem im periodischen System der Elemente nahe- stehenden C, die Koordinatenzahl tatsächlich 4 sein muß. Diese Zahl, die eine Neigung zu Komplexen MR_4 voraussetzt, geht aus den oben entwickelten Verbindungen hervor, wobei je 4 Chlor- atome in der ersten Sphäre an das Boratom angelagert erscheinen, während sich die Eisenatome mit der, für das Eisen gering zu be- zeichnenden, Koordinatenzahl 4 und 3 anschließen.

Der Glührückstand.

In bezug auf die Ausbeutung des angewandten Ferrobers kann gesagt werden, daß innerhalb 2 Stunden bei einer 1.3469 g schweren Probe 86%¹ der gesamten Probe leichterdings in Reaktion traten. Bei Temperaturen der Rotglut erfolgte eine weitere Chlorierung bis auf 99.55%. Mithin ist der Verlauf der Reaktion ein viel ener- gischerer, als in der Schwefelwasserstoffatmosphäre. Ganz eigen- artig, den Erfahrungen fast widersprechend, ist das Verhalten des Ferrobers beim Glühen im Chlorstrome gegenüber dem erhaltenen Resultate bei tagelanger Behandlung mit Königswasser, bei welcher konstant, wie vielfach Kontrollen erwiesen haben, 13.76% un- aufgeschlossener Rückstand verbleibt. Die Glühung im Chlorstrome wirkt also energischer — offenbar spielt hier die Temperatur eine wichtige Rolle — als die wässrige Behandlung mit Chlor durch Königswasser bei den üblichen Lösungstemperaturen.

Verhalten des Manganbors beim Erhitzen im Chlorstrome.

Auch das Manganbor reagiert beim Glühen gegenüber dem Chlor und liefert mehrere Reaktionsprodukte. Die Synthese wurde

¹ Die besprochenen komplexen Ferroborchloride sind Reaktionsprodukte dieser Phase.

unter denselben Bedingungen wie beim Glühen des Ferrobors im Chlorstrome vorgenommen. Beim Verglühen der Boridmasse, die anfänglich mit einer Nebelbildung verbunden ist, bilden sich feste Produkte, die sich zunächst mit weißlichgelber Farbe absetzen. Bei sehr starkem Stromgange kann man ähnlich, wie bei Ferrobors, nur viel schwächer, ein Aufleuchten der Boridmasse beobachten. Nach beendigter Reaktion ist der Röhreninhalt in der Nähe des Verbrennungsschiffchens gelblichbraun, gegen das Ende hin lichter gefärbt. Auch in den, an das Verbrennungsrohr angeschlossenen U-Röhren setzen sich gelbliche Beschläge an. Die Mengen der erhaltenen Verbindungen sind gegenüber denen bei Ferrobors bedeutend geringer, neigen mehr zu amorphen Beschlägen, so daß mit Rücksicht auf das Festkitten an den Röhrenwandungen nur ein geringer Teil gewonnen werden kann, der vollständige Kontrollanalysen nicht gestattet. Eigentümlich ist das unterschiedliche Verhalten des Manganbors gegenüber dem Ferrobors auch dadurch, daß bei der Chlorierung kein flüssiges Produkt gewonnen werden konnte, was aus dem Grunde eigenartig ist, als die durch die Königswasserlösung restierende Masse zum großen Teil aus Bor bestehend angenommen werden muß, das widerstandsfähig in der Chloratmosphäre wäre.

Die bei der Glühung erhaltenen Reaktionsprodukte.

Qualitativ ähnelt das erhaltene Produkt den Eisenborchloriden; es ist hygroskopisch, im Wasser löst es sich mit zischendem Geräusch unter starker Temperaturerhöhung. Hierdurch wird vor allem bekundet, daß kein einfaches Manganchlorid, sondern eine komplexe Manganborverbindung vorliege. Die wässrige Auflösung des Präparates läßt neben Salzsäure und Borsäure Manganoxyd nachweisen.

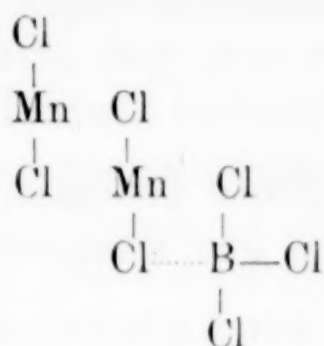
Quantitative Analyse der komplexen Manganborverbindung.

Es wurde nur das gelbbraunliche Produkt einer Analyse unterzogen. Ob die lichter endständigen Beschläge eine andere komplexe Verbindung sind oder ob sie nur der dünneren Schichte wegen lichter gefärbt erscheinen, konnte auf Grund der minimalen Ausbeute nicht endgültig festgestellt werden. Auch waren nicht genügende Mengen zur Kontrolle des gelbbraunen Produktes vorhanden.

Wiederholte Teilanalysen ergaben Manganmengen von 27.5% bis 28.25%.

	I.	II.
Teilanalysen:	28.25% Mn ¹	69.01% Cl
	3.01% B.	

Nur mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man das daraus resultierende Atomverhältnis $1.86 \text{ Mn} : 1 \text{ B} : 7.05 \text{ Cl} = 2 \text{ Mn} : 1 \text{ B} : 7 \text{ Cl}$ aufstellen, wodurch 2 Mol. MnCl_2 an ein BCl_3 gekettet wären. Die Struktur müßte analog den Ferroborchloriden folgendermaßen angenommen werden:



Der Glührückstand.

Der Glührückstand zeigt gegenüber dem bei Ferrobor ganz verschiedene Eigenschaften. Während man das Ferrobor im Chlorstrom bis auf 0.45% in flüchtige Eisenborchloride umwandeln konnte und der Rückstand beim Prozefs fortschreitend leichter wurde, wird dieser beim Manganbor ständig schwerer.

Nachdem eine Gewichtszunahme am rückständigen Manganbor trotz der Entwicklung von flüchtigen Manganborchloriden konstatierbar ist, kann man nur annehmen, daß das Chlor beim Glühen nicht flüchtige Manganborchloride bilde. Während einer Glühzeit von $2\frac{3}{4}$ Stunden wurde eine 1.8431 g schwere Manganprobe um 19.9% schwerer, trotz der Abgabe flüchtiger Substanzen. Die rückständige Masse, die oberflächlich glitzernde Kryställchen zeigt, löst sich anfänglich unter zischendem Geräusche, gibt aber noch nach Stunden und Tagen Gasperlen ab, ein Beweis, daß die Wassersetzung sehr lange, wenn auch nicht energisch, andauert. Die Lösung enthält Borsäure und Salzsäure, auch in den späteren Phasen

¹ Belege für die Analyse:

$E = 0.3221$; 9.88 ccm KOH, $J = 0.08930$, d. i. 3.01% B, 0.1264 Mn_3O_4 , d. i. 28.25% Mn.

$E = 0.3323$; $\text{AgCl} = 0.9272$, d. i. 69.01 Cl.

der Lösung, so daß die Annahme von nicht flüchtigen Manganborchloriden hierin eine wichtige Stütze findet. Das Ausbleiben des flüchtigen Borchlorids im allgemeinen dürfte mit der Neigung des Manganbor zu komplexen, nicht flüchtigen, Manganborchloriden im innigen Zusammenhange stehen.

Verhalten des Ferrobors gegen Brom und Jod.

Beim Glühen des Ferrobors in einem getrockneten Bromstrome sind ebenfalls Reaktionsprodukte aufgetreten, auch Jod gibt beim Erhitzen mit Ferroborsubstanzen, die sich unter merklichen Knistern im Wasser lösen. Wahrscheinlich liegen auch hier komplexe Verbindungen vor.

C. Mutmaßlicher chemischer Charakter des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors.

Nach dem Verhalten des Ferrobors gegenüber der Lösung in Königswasser ergaben sich:

Unlösliche Boride	13.76 %
In Lösung gegangenes Fe	69.26 „
Differenz: Kupfer + Bor	83.02 %
mithin 16.67 % labil an Fe gebundenes Bor,	

beim Manganbor hingegen:

Unlösliche Boride	23.13 %
In Lösung gegangenes Mn	66.12 „
Differenz: Bor	10.75 %
mithin 10.75 % labil an Mn gebundenes Bor.	

Durch Königswasser wird nur ein Teil der GOLDSCHMIDTSchen Boride aufgeschlossen, und zwar lösen sich bei Ferrobors 69.26 % Fe, das an 16.67 B gebunden ist, wodurch anzunehmen ist, daß vorwiegend ein Borid von der Formel Fe_3B_4 in Lösung gegangen sei. Bei Manganbor lösten sich 66.12 % Mn durch Königswasser, die an 10.75 % B gebunden waren, woraus zu schließen ist, daß sich hauptsächlich ein Borid MnB gelöst habe. Nachdem die Behandlung des Ferrobors beim Glühen im Chlorstrome sämtliches Borid bis auf 0.45 % Rückstand aufschloß, so ersieht man, daß die 13.7 % als Rückstand gebliebene Substanz aus Boriden bestand, die der Chlorierung durch Königswasser widerstanden. Durch indirekte Bestimmung

kann man daraus ihre Zusammensetzung zwischen Fe_2B_3 und FeB_2 ermitteln. Wenngleich die 23.13% unlöslichen Boride beim Manganbor durch Chlorierung nicht flüchtig wurden, mithin der Beweis, daß man es mit widerstandsfähigen Manganboriden zu tun habe, nicht auf dieselbe Weise, wie beim Ferrobtor erbracht werden konnte, da das Manganbor in den späteren Phasen keine flüchtigen Manganborchloride mehr bildete, so ist der Analogie mit Ferrobtor halber, ferner auf Grund der Synthese des Produktes und dem markanten Verhalten des Glührückstandes gegen Wasser anzunehmen, daß darin 23.13%, dem Königswasser widerstandsfähige Manganborid vorkommen, die durch indirekte Bestimmung MnB_{25} ergäben, das wohl zur Annahme führt, daß man es mit einem Gemenge von elementarem Bor und Boriden, vielleicht von hohem Borgehalte zu tun haben dürfte, welch ersteres möglicherweise durch Dissoziation von Boriden gebildet sein könnte, da man ähnliche Fälle kennt.

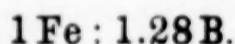
Nach den Arbeiten von LE CHATELIER und S. WOLGOGDINE¹ über die Konstitution der Verbindungen von Eisen und Phosphor ist zu ersehen, daß sie nur die Existenz der Verbindungen Fe_3P , Fe_2P , FeP und F_2P_3 , letztere zwei nur wahrscheinlich, annehmen, während nach den Untersuchungen von KUHN² auch ein Phosphid von der Formel Fe_5P , das aus geschmolzenem Phosphorkupfer auskrystallisiert und in konzentriertem HNO_3 unlöslich war, existieren dürfte.

Bekannt ist, daß sich die Elemente B, C und Si im freien Zustande in vieler Beziehung ähneln, daß ferner C, sowie Si in der Glühhitze auf Eisen einwirken bzw. von ihm aufgenommen werden. Glüht man kohlenstoffarmes Eisen in Kohlenpulver, wie dies z. B. bei der Herstellung des Zementstahles geschieht, so nimmt nicht nur die äußere Schichte C auf, sondern es findet davon eine Wanderung gegen das Innere statt, auch nimmt geschmolzenes Eisen Si auf, weshalb die technischen Eisensorten mehr weniger siliciumhaltig sind. Eisen geht mit dem Si mehrere Verbindungen ein, deren Existenz die praktische Verwertung von Ferrosilicium ermöglicht. Die Verbindungen Fe_2Si , FeSi_2 und FeSi werden mit Sicherheit angenommen. Bekannt ist, daß bei Ferrosilicium in dem Maße, als der Siliciumgehalt zunimmt, die Säure beständig vergrößert wird, so daß das Metillür, ein technisches Ferrosilicium, direkt zur Herstellung von säurefesten Gefäßen verwendet wird.

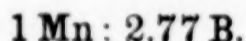
¹ *Compt. rend.* 149 (1909), 709.

² *Chem. Ztg.* 1910, 45.

Nach dem verschiedenen Verhalten des Ferro- und Manganbors gegenüber der Einwirkung von H_2S , HCl , Königswasser und Cl beim Glühen sind wohl diese nicht als eine einheitliche Substanz, vor allen nicht als eine einzige chemische Verbindung aufzufassen. Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich bei der Gewinnung der GOLDSCHMIDTSchen Boride in der Hitze des Thermitprozesses eine Lösung von Bor und Eisen bzw. Mangan, welche Elemente sich molekular durchdringen. Nach dem Ferrobors laut Analyse 20% B und 80% Fe, Manganbor 35% B und 65% Mn enthalten, so ist das Atomverhältnis der Lösung beim ersten $\frac{80}{56} : \frac{20}{11} = 1.4_{\text{Fe}} : 1.8_{\text{B}}$, wodurch das in der Hitze widerstandsfähigere Bor im Überschufs vorhanden anzunehmen ist. Auf einfache Verhältnisse gebracht, lauten die Zahlen:



Die Atomverhältnisse bei Manganbor ergeben entsprechend $\frac{65}{55} : \frac{35}{11} = 1.18_{\text{Mn}} : 3.18_{\text{B}}$, woraus sich abermals ein Überschufs von Bor in der Lösung annehmen läßt. Auf einfache Zahlen gebracht, lautet das Verhältnis:



In dieser Lösung ist das Bor nahezu im dreifachen Überschusse vorhanden.

Im allgemeinen ist bei Lösungen immer das Lösungsmittel im Überschusse zugegen, wahrscheinlich aber überwiegt hier das in der Thermitwärme eben schmelzbare Bor aus atomphysikalischen Gründen gegenüber der relativ leichtflüssigen Metallmasse.¹

Die Schmelzflußresultanten können im allgemeinen in drei Gruppen eingeteilt werden. Zunächst in jene, die gut definierte Verbindungen sind, dann solche, die Mischungen von nicht chemisch, sondern nur homopolar vereinigte Elemente darstellen und schließlich können Mischungen von wohl definierten Verbindungen mit der einen oder anderen Lösungskomponente resultieren, wodurch es oft schwer wird, die eigentliche Verbindung zu erkennen. Manchmal kommen selbst bei Legierungen Fälle vor, in welchen ein Metall in allotroper Form vorhanden ist, so z. B. das Rhodium in einer Zinklegierung.

¹ Schmelz- und Sublimationspunkt von reinsten Bor, durch Wechselstrombogen aus BCl_3 und H erhalten, liegen nahe beieinander, und zwar zwischen 2000 und 2500° C.

In der Regel liefern chemisch nahe verwandte Elemente bei festen Lösungen keine chemischen Verbindungen, nachdem aber Fe und B bzw. Mn und B keineswegs als verwandte Elemente anzusprechen sind, so dürfen aus den Schmelzflüssen, auf Grund heteropolarer Verwandtschaft, chemische Verbindungen resultierend angenommen werden. Nach der abgestuften Wirkung der chemischen Agentien zu schliessen, werden die beiden, aus dem Schmelzflusse entstandenen GOLDSCHMIDTSchen Boride Lösungsresultanten verschiedener Zusammensetzung darstellen. Vor allen dürften Verbindungen Fe_3B_4 , Fe_2B_3 und FeB_2 , sowie MnB und MnB_x , wo x möglicherweise einen ziemlich hohen Wert haben könnte, vorhanden sein. Die durch Lösung isolierten Boride können vielleicht auch selbst wieder Lösungen zweier oder mehrerer anderer Verbindungen sein, das zu entscheiden nur eine physikalisch-chemische Untersuchung der Substanz ermöglicht.

Wie eingangs erwähnt, sind feste Lösungen verschiedener Verbindungen von Eisen mit anderen Elementen aus dem Schmelzflusse bekannt, doch hat die Erfahrung gelehrt, daß die Verbindungen eines Metalles mit den verschiedenen Gliedern einer Elementengruppe verglichen, zwar Analogien nicht selten beobachten lassen, daß aber diesen keinesfalls eine derartige Bedeutung beizulegen ist, wie einer Regelmäßigkeit der Elemente bei ihrer Salzbildung, da der Charakter und mit ihm die individuellen Eigenschaften der Elemente in anderer Weise zur Geltung kommen, wodurch Vergleichsresultate bei Parallelen im vorliegenden Falle, mit bekannten, aus Schmelzen resultierenden Eisenverbindungen möglicherweise dem Zufall anheimfallen.

Auch die Ausscheidung von reinen Elementen¹ aus Schmelzen, wie sie beim Manganbor als reaktionswiderstandsfähiger Bor vorzuliegen scheint, ist eine allgemein bekannte Tatsache, wie die von krystallisierten Verbindungen. So scheiden sich z. B. aus der Lösung von C und Fe je nach Umständen, Fe, Karbide, C als allotropher Graphit und aus der Eisensiliciumschmelze unter anderen wohlkrystallisierte Silicide Fe_2Si und FeS_2 in Prismen und FeSi in Tetraëdern aus. Daß auch die Neigung bei den GOLDSCHMIDTSchen Boriden vorliegt, krystallisierte Verbindungen auszuscheiden, ist durch

¹ a) Ausscheidungen einer reinen Lösungskomponente: b) Dissoziation labiler Verbindungen bei Umsetzung reaktionsfähiger Dissoziationskomponenten in widerstandsfähigere Zustandsformen.

die verschiedene Härte in Verbindung mit der Tendenz zu krystallinischem Gefüge, ferner auf Grund der nicht selten zu beobachtenden Erscheinungen bei Manganbor, daß in Hohlräumen mitunter mehrere Millimeter lange prismatische Krystalle ausgeschieden werden, bewiesen.

Zusammenfassung der Studienresultate beim Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbor gegenüber Schwefelwasserstoff, Mineralsäuren und Chlorgas.

A. Man kann Borsulfid durch Glühen von Ferrobor im H_2S herstellen, wobei der Prozess zwischen 300 und 400° am regsten verläuft; das Sulfid ist krystallisiert, glasig und amorph erhältlich.

B. Auch aus Manganbor läßt sich Borsulfid gewinnen, doch verläuft der Prozess infolge der großen Affinität von B zu Manganträger.

C. Es ist nicht alles Bor der GOLDSCHMIDTSchen Boride gegen H_2S reaktionsfähig.

D. Sowohl der H_2S , als auch der Glührückstand addiert B_2S_3 .

E. Von Ferrobor löst das Königswasser nur ein Borid von der hauptsächlichlichen Zusammensetzung Fe_3B_4 und enthält in Königswasser widerstandsfähige Boride.

F. Im Manganbor wird von Königswasser vorwiegend ein Borid MnB gelöst, während ein weit größerer Rückstand unlöslicher Boride als beim Ferrobor hinterbleibt.

G. Durch Glühen im Chlorstrome wurden im Ferrobor auch Boride von der Zusammensetzung zwischen Fe_2B_3 und FeB_2 gelegen, als Chloride flüchtig. Die im Königswasser widerstandsfähige Substanz bei Manganbor enthält Verbindungen mit höherem Borgehalt und wahrscheinlich elementares Bor.

H. Bei der Chlorierung des Ferrobor bilden sich in den ersten Phasen:

1. ein flüssiges Chlorid, das ein durch Eisenverbindungen verunreinigtes BCl_3 sein dürfte;
2. eine krystallinische Verbindung nächst der Glühstelle von der hauptsächlichlichen Zusammensetzung $3FeCl_2BCl_3$ von grün-irisierender Farbe;
3. eine Verbindung oder ein Gemenge in weiterer Entfernung von der Glühstelle von roter Farbe mit der vorwiegenden Zusammensetzung Fe_4BCl_{15} .

I. Manganbor gibt beim Glühen eine borreichere Verbindung, deren Zusammensetzung $2\text{MnCl}_2 \cdot \text{BCl}_3$ sein dürfte.

K. Die Bildung von nichtflüchtigen Manganborchloriden muß teils durch das Verhalten des Glührückstandes, teils durch die prozentuelle Zusammensetzung des Manganbors geschlossen werden.

L. Eisen- und Manganchloride geben demnach nicht nur aus wässrigen Lösungen, sondern auch beim Glühen komplexe Verbindungen, deren Struktur mit Hilfe der WERNERSchen Anschauungen zu erklären ist.

M. Die GOLDSCHMIDTSchen Boride sind keine einheitlichen Verbindungen, sondern müssen auf Grund des stufenweise geänderten Verhaltens gegen chemische Agentien als Lösungsergebnisse verschiedener Zusammensetzung aufgefaßt werden, von welchen die Verbindungen Fe_2B_3 , FeB_2 , Fe_3B_4 , sowie MnB und MnB_x , wobei x möglicherweise sehr hoch ist, bzw. Lösungen ähnlicher Boride, die die obigen Formeln ergäben, angenommen werden.

Wien XV, Laboratorium der Staatsrealschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1910.

Das Atomgewicht des Strontiums.

Von

Sir EDWARD THORPE und ARTHUR GORDON FRANCIS.¹

Mit 1 Figur im Text.

In der Bakerian Lecture von 1907 „über das Atomgewicht von Radium“ hat der eine von uns² eine wirksame und schnelle Methode beschrieben, um die klare, über einem Niederschlag stehende Lösung, z. B. die Flüssigkeit über Silberchlorid oder Silberbromid, von diesem zu trennen, ohne daß es notwendig wäre, eine der gewöhnlichen Filtrationsmethoden zu benutzen, so daß auch sonst die Arbeitsweise eine große Vereinfachung erfährt. Da die Vorrichtung sich in der Praxis bewährt hat und einen hohen Grad von Genauigkeit zuzulassen schien, haben wir es für der Mühe wert gehalten, dies Verfahren für eine Neubestimmung des Atomgewichts von Strontium anzuwenden, die in Übereinstimmung stehen sollte mit den genauesten Bestimmungen, die nach den neuesten Verfahren auf diesem Gebiet ausgeführt sind.

Bestimmungen des Atomgewichts von Strontium sind ausgeführt worden von STROMEYER (1816),³ ROSE (1816),⁴ SALVÉTAT (1843),⁵ PELOUZE (1845),⁶ MARIGNAC (1858),⁷ DUMAS (1859)⁸ und RICHARDS (1894/95 und 1905).⁹ Mit Ausnahme der Arbeit von RICHARDS können diese Bestimmungen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen und haben deswegen nur historisches Interesse.

RICHARDS Endwerte, die wir unter Benutzung der Zahlen

¹ Gelesen in der Royal Society am 13. Januar 1910. — Aus den Proc. Roy. Soc. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Roy. Soc. Proc. A. 80, 298.

³ Schweigg. Journ. 19, 228; MEYER und K. SEUBERTS Atomgewichte, S. 123.

⁴ Pogg. Ann. 8, 189.

⁵ Compt. rend. 17, 318.

⁶ Compt. rend. 20, 1047 und Lieb. Ann. 56 (1845), 204.

⁷ Lieb. Ann. 106, 168 und N. Arch. Phys. Nat. 1, 209.

⁸ Ann. Chem. Phys. 55 (1859), 191 und Lieb. Ann. 113, 34.

⁹ Amer. Acad. Proc. 30, 369; 40, 603.

Ag = 107.880, Cl = 35.460 und Br = 79.916 umgerechnet haben, sind die folgenden:

Verhältnis	Reihen	Mittel
2 Ag : SrBr ₂	II 87.627 } III 87.631 }	87.629
2 AgBr : SrBr ₂	I 87.621 } II 87.619 }	87.620
2 Ag : SrCl ₂		87.614.

Das Mittel aller Werte ist Sr = 87.62; diese Zahl ist in dem letzten Bericht der internationalen Kommission für Atomgewichte aufgenommen.

Wir haben versucht, das Atomgewicht von Strontium durch die folgenden Verhältnisse zu bestimmen:

I. 2 Ag : SrBr ₂	III. 2 Ag : SrCl ₂
II. 2 AgBr : SrBr ₂	IV. 2 AgCl : SrCl ₂

Verhältnis IV ist bereits von ROSE benutzt worden; Verhältnis III von PELOUZE, MARIGNAC, DUMAS und RICHARDS; die Verhältnisse I und II nur von RICHARDS.

Herstellung und Reinigung der Materialien.

Alle bei den Bestimmungsoperationen benutzten Materialien wurden sorgfältig gereinigt; das Wasser war zweimal aus einem Metallapparat destilliert und zwar einmal aus verdünnter alkalischer Permanganatlösung, wobei man nur das mittlere Drittel benutzte. Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure wurden aus einem Platinapparat destilliert und nur das mittlere Drittel aufgefangen. Der rote Phosphor, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure usw. wurden gleichfalls nach geeigneten Methoden behandelt, um sie sicher von allen Substanzen zu befreien, die schädlich sein konnten. Alle Platingefäße wurden zur Reinigung mit saurem Kaliumsulfat erhitzt, mit destilliertem Wasser gewaschen und mehrfach mit heißer Salz- und Salpetersäure nacheinander behandelt.

Das benutzte Silber wurde hergestellt durch Reduktion von Silberchlorid aus dem reinsten Silbernitrat des Handels durch eine siedende Lösung von Kaliumhydroxyd und Milchzucker, wiederholtes Auswaschen des metallischen Silbers mit verdünntem wässerigen Ammoniak und heißem Wasser, und Schmelzen des Metalles nach dem Trocknen in kleinen Mengen auf einem Kalkblock, wobei man

die Kügelchen in einer reduzierenden Flamme erkalten liefs. Die Stückchen von verschiedener Gröfse wurden mit einer sauberen steifen Bürste behandelt und in einer Flasche mit mehreren Portionen verdünnter Salpetersäure geschüttelt, um Spuren von anhängendem Kalk zu entfernen, und sodann mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 geätzt. Nach nochmaligem Waschen mit reinem Wasser und Trocknen wurden sie, um sie bequem wägen zu können, in drei Gröfsen sortiert. Einige von den gröfseren Stückchen wurden zwischen Silberwalzen zu einem dünnen Blatt ausgerollt, das wiederum gewaschen und geätzt wurde. Das Silber wurde aufbewahrt in Flaschen, die in einem Exsiccator mit geschmolzenem Kali standen.

Wir haben angenommen, dafs die Reinheit des Silbers etwa von derselben Art war, wie das, welches der eine von uns bei der Bestimmung des Atomgewichts von Gold¹ benutzt hat, und das in genau derselben Weise hergestellt war. Dieses Silber wurde untersucht von dem früheren Hauptprüfer der Münze, Sir WILLIAM ROBERTS-AUSTEN, der nach einer Anzahl sorgfältiger Versuche angab, dafs es in einem Gramm 0,99994 g Silber enthielt. Genau derselbe Wert wird aus unseren vorliegenden Bestimmungen erhalten, wenn wir das aus einem bekannten Gewicht des Silbers entstehende Silberchlorid vergleichen mit den aus $\text{Ag} = 107.88$ und $\text{Cl} = 35.46$ berechnenden Zahlen, die von der internationalen Kommission als wahrscheinlichste Werte dieser Atomgewichte betrachtet werden.

Herstellung der Strontiumsalze.

Strontiumchlorid. Ungefähr 500 g von käuflichem, reinen krystallisierten Strontiumchlorid von KAHLBAUM wurde einer systematischen Krystallisation aus Wasser unterworfen nach denselben Prinzipien, die bei der Isolierung von Radiumchlorid benutzt worden waren.² Die Reihen bestanden jede aus 5 Teilen und die ersten und die letzten Fraktionen wurden von abwechselnden Reihen fortgenommen. Da das Strontiumsalz erheblich löslich ist, so war es sehr notwendig, jeden Krystallanschuß nach Möglichkeit von der Mutterlauge zu befreien, was durch eine kleine Zentrifuge geschah. Nach 30 Reihen, die 160 Krystallisationen umfassten, wurden ungefähr 107 g reines Material erhalten. Dies wurde noch weiter gereinigt durch fraktionierte Fällung aus wässriger Lösung mit

¹ *Chem. Soc. Journ.* 51 (1887), 569.

² Bakerian Lecture 1907, I. c.

reiner Chlorwasserstoffsäure, und die so erhaltenen Krystalle wurden in der Zentrifuge wie vorher getrocknet. Das Verfahren wurde achtmal wiederholt, und zum Schluss erhielt man 4 Portionen, die man getrennt in Wasser löste und bedeckt filtrierte, worauf man die Lösungen nach Zusatz von 1 ccm reiner Chlorwasserstoffsäure unter einem Glasdach zur Trockne dampfte. Die Masse wurde sodann bei 200° in einem durch eine Alkoholflamme erhitzten Ofen getrocknet. Die Fraktionen 2 und 3 wurden für die Bestimmungen benutzt.

Strontiumbromid. 500 g käufliches reines Strontiumbromid wurden systematisch umkrystallisiert und in genau derselben Weise wie das Chlorid zentrifugiert. Es waren 39 Reihen mit 209 Krystallisationen. Nach der 21., 27., 33. und 39. Reihe wurden die Krystalle der Mittelfraktionen trocken geschleudert und in Wasser gelöst, worauf man die Lösungen in ein Platingefäß filtrierte und unter einem Glasdach wie vorher trocken dampfte. Die 4 Portionen wurden bei $160\text{--}170^{\circ}$ in einem mit Alkoholflamme geheizten Ofen getrocknet. Der Teil aus der 39. Reihe wurde als der reinste betrachtet und deswegen für die Bestimmungen benutzt.

Die gereinigten und getrockneten Fraktionen der zwei Salze wurden in verschlossenen Flaschen in einem Exsiccator mit Phosphorpentoxyd bis zur Benutzung aufgehoben.

Die spezifischen Gewichte der geschmolzenen Salze erhielt man durch Wägung im Paraffinöl, und zwar für Strontiumchlorid 3.051, für Strontiumbromid 4.201. RICHARDS (l. c.) erhielt für das Bromid 4.216 und nahm SCHRÖDERS Wert 3.05 für das Chlorid an.

Für die Bestimmungen wurde ein besonderes Laboratorium eingerichtet, neben dem sich ein dunkler Raum befand, wo die Arbeiten mit den Silberhaloiden vorgenommen wurden. Die Wage war ein neues Instrument mit kurzem Balken von 10 cm Länge, die mit Steigbügelpfannen ausgestattet war; sie stammte von OERTLING und hatte bei ihrer maximalen Belastung eine Empfindlichkeit von $\frac{1}{50}$ mg. Um Erschütterungen zu vermeiden, wurde sie auf Paketen von Filtrierpapier aufgestellt, in derselben Weise, wie bei den Bestimmungen des Atomgewichts von Radium. Die vergoldeten Messinggewichte, die gleichfalls von OERTLING stammten, waren sorgfältig geeicht, während man die Empfindlichkeit der Wage für verschiedene Belastungen bis 100 g feststellte. Der zu wägende Gegenstand wurde immer durch ein genau gleiches Gefäß von möglichst gleichem Gewicht und gleichen Größenverhältnissen tariert, und beide Gefäße

wurden in genau gleicher Weise behandelt. Die Wägungen erfolgten durch Schwingungsbeobachtungen, die man durch eine Linse vornahm. Der Nullpunkt wurde vor und nach jeder Wägung festgestellt. Die für jedes Gramm gewogene Substanz angebrachten Korrekturen waren die folgenden:

Silber (spez. Gew. 10.5)	—0.000031
Silberchlorid (spez. Gew. 5.59)	+0.000070
Silberbromid (spez. Gew. 6.47)	+0.000041
Strontiumchlorid (spez. Gew. 3.05) . .	+0.000249
Strontiumbromid (spez. Gew. 4.2) . . .	+0.000141

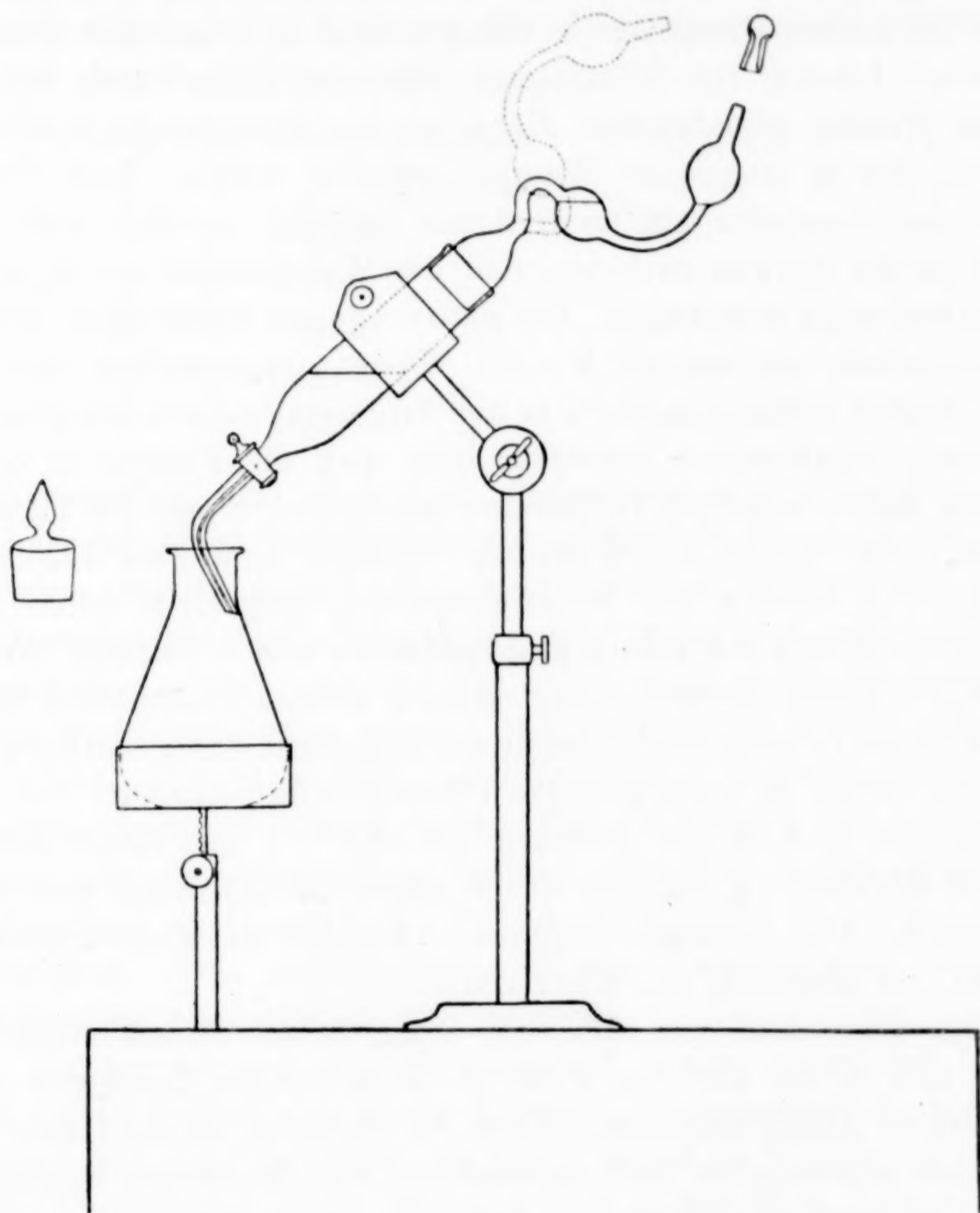
GUYE und ZACHARIADES¹ haben neuerdings auf die bereits von MARIGNAC 1843 angegebene Tatsache wieder hingewiesen, daß beim Wägen von pulverförmigen Substanzen die gewöhnliche Methode zur Reduktion auf das Vakuum eine zu große Korrektur liefert. Da die bei unseren Bestimmungen zur Wägung kommenden Materialien immer geschmolzen waren und in kompakten Massen vorlagen, so ist wohl der Fehler, der hierdurch bedingt wurde, praktisch zu vernachlässigen.

Bestimmung des Verhältnisses $\text{SrBr}_2 : \text{Ag}_2$ und $\text{SrBr}_2 : 2 \text{AgBr}$.

Eine nicht gewogene Menge von gereinigtem und getrocknetem Strontiumbromid, und zwar etwa 2 g, wurde in ein Platinschiffchen gebracht, das sich in einem Quarzrohr befand, welches mit eingeschliffenen Verbindungen versehen war. Nach Verdrängung der Luft durch trockenen Stickstoff wurde das Schiffchen allmählich erhitzt, zuerst in trockenem Stickstoff und dann in trockenem Bromwasserstoff, bis das Bromid schmolz. Man ließ das geschmolzene Salz in trockenem Stickstoff erstarren, worauf man diesen durch trockene Luft ersetzte und dann das noch warme Bromid unter Bedingungen, die eine Absorption atmosphärischer Feuchtigkeit ausschlossen, in ein tariertes Gläschen von 50 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen überführte. Hierauf bestimmte man das Gewicht von wasserfreiem Strontiumbromid mit allen bekannten Vorichtsmafsregeln. Das Strontiumbromid wurde sodann in reinem, frisch ausgekochtem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und eine bestimmte Menge Silber, gewöhnlich 1—2 mg im Überschufs, in salpetersaurer Lösung unter Ausschlufs von aktini-

¹ *Compt. rend.* 149 (1909), 593.

schem Licht zugesetzt, und der Überschuss des Silbers nach der Titrationsmethode von GAY-LUSSAC unter Anwendung einer Strontiumbromidlösung von bekanntem Gehalt titriert. Nach Beendigung der Titration wurde die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit, nach der bereits erwähnten Methode entfernt, und der Niederschlag von Silberbromid gewaschen, getrocknet, geschmolzen und



gewogen. Der Bromwasserstoff war hergestellt worden durch Auf-tropfen konzentrierter Bromwasserstofflösung auf ein Gemisch von Sand, rotem Phosphor und Phosphorpentoxyd, das von Phosphor-trioxyd frei war; er wurde weiter getrocknet durch Röhren mit einem Gemisch von rotem Phosphor und reinem Phosphorpentoxyd. Der Sand wurde dem Gemisch zugefügt, um die heftige Entwickelung von Bromwasserstoff zu mäßigen.

Das geschmolzene Strontiumbromid war immer farblos und seine Lösung in Wasser war vollkommen klar und gegen Lackmus und Phenolphthalein neutral. Die gewogene Silbermenge wurde in die in der nebenstehenden Figur gezeichnete Bürette gebracht, zusammen mit einem geringen Überschufs einer Lösung reiner Salpetersäure von bekanntem Gehalt. Die Kugeln, die mit Wasser gefüllt waren, wurden an ihren Platz gebracht, und die Auflösung des Metalles durch schwaches Erwärmen in Gang gesetzt und aufrecht erhalten. Die klare Lösung von Silbernitrat liefs man dann durch den mit reinem Wasser geschmierten Hahn in die Strontiumbromidlösung fliefsen, die in langsamer Rotation erhalten wurde. Zum Schlufs wurde das Kugelrohr um seine Achse gedreht, so dafs sich sein Inhalt in die Bürette entleerte, und das Waschwasser wurde in die Strontiumlösung übertragen. Der ganze Apparat wurde dann wiederholt mehrfach mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und die Waschwässer durch den Hahn in die Strontiumlösung hineingelassen.

Nach sorgfältigem Schütteln liefs man die Flasche in einem dunklen Raum ungefähr 18 Stunden stehen, bevor man die Titration begann. Für die letzte Einstellung benutzte man zwei Lösungen.

1. Eine Lösung von Strontiumbromid, hergestellt durch Auflösen von 0.2640 g von reinem geschmolzenen Salz in 500 ccm Wasser bei 16.5°; 1 ccm dieser Lösung enthielt demnach 0.000528 g SrBr_2 .

2. Eine Lösung von Silbernitrat, hergestellt durch Auflösen von 0.2338 g Silber in einem geringen Überschufs Salpetersäure und Verdünnen der Lösung auf 500 ccm bei 16.5°; 1 ccm dieser Lösung enthielt 0.0004676 g Ag. Demnach waren die Lösungen sehr nahe äquivalent. Die Lösungen liefs man auslaufen aus kleinen Büretten (5 ccm), die sorgfältig kalibriert waren.

Der Überschufs von Silber (1—2 mg) in den Strontiumlösungen wurde nun in der üblichen Weise in einem dunklen Zimmer in nicht aktinischem Licht bestimmt. Wenn der Endpunkt erreicht war, liefs man eine hinreichende Zeit verstreichen, um die letzten Spuren der Wolke erscheinen zu lassen.

Wenn man keine weitere Fällung bemerkte, wurde die Flüssigkeit mit der Silbernitratlösung zurücktitriert. Nach Beendigung der Reaktion fügte man einen Überschufs von 3 ccm Silbernitratlösung hinzu, und liefs den Kolben 18 Stunden in einem dunklen Zimmer stehen.

Die klare Flüssigkeit wurde dann durch den Capillarheber in der bereits beschriebenen Weise abgezogen und der Niederschlag

mehrfach zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Lösungen, die hauptsächlich Strontiumnitrat enthielten und die Waschwässer wurden in einem graduierten Zylinder gesammelt und ihr Volumen bestimmt.

Nimmt man an, daß 2 g Strontiumbromid benutzt wurden, die 1.71 g Strontiumnitrat in der Lösung über dem gefällten Silber entsprachen, daß diese Lösung 30 ccm betrug, und daß in jedem Falle 27 ccm abgezogen und 30 ccm Waschwasser zugesetzt wurden, so würden zurückgeblieben sein

nach dem ersten Abziehen . .	0.1710 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
„ „ „ Waschen . .	0.0171 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
„ „ zweiten „ . .	0.00171 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
„ „ dritten „ . .	0.000171 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
„ „ vierten „ . .	0.0000171 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
„ „ fünften „ . .	0.0000017 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
„ „ sechsten „ . .	0.0000002 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Dies bedeutet, daß nach dem vierten Auswaschen die Menge des noch vorhandenen Strontiumnitrats durch die Wage nicht mehr nachgewiesen werden kann. Das ausgewaschene Silberbromid wurde dann zuerst bei 110° , hierauf bei 160° getrocknet und schließlich geschmolzen, indem man den Kolben in einen durch Alkoholflamme erhitzten Platinbehälter setzte. Die Tara wurde ähnlich behandelt, und beide Kolben sodann nebeneinander in einen Exsiccator mit Phosphorpentoxyd gesetzt, wo sie 15—20 Stunden bis zur Wägung stehen blieben. Abermaliges Schmelzen bedingte nur selten einen Unterschied im Gewicht des Silberbromids, der nie über 0.02 mg hinausging. Das geschmolzene Silbersalz war immer vollständig durchsichtig und schwach gelb gefärbt.

Zu dem Gewicht von Silberbromid mußte wegen der Löslichkeit dieses Stoffes eine kleine Korrektur hinzugefügt werden. Bestimmungen der Löslichkeit von Silberbromid im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Messung des elektrischen Leitvermögens sind von KOHLRAUSCH und ROSE,¹ W. BÖTTGER² und KOHLRAUSCH³ ausgeführt worden. Die Resultate sind nicht sehr übereinstimmend, aber als Mittelwert kann man ohne merklichen Fehler 0.2 mg im Liter annehmen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß diese GröÙe durch

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 240.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 602.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 356.

Salpetersäure oder Strontiumnitrat nicht wesentlich beeinflusst wird. In jedem Falle ist die Korrektur sehr viel kleiner als für Silberchlorid und hat nur einen geringen Einfluss auf das Atomgewicht.

Das folgende Beispiel wird mitgeteilt, um die Natur der erhaltenen Daten klar zu machen, und die Rechnungsmethode zu erläutern.

Gewichtsdifferenz der Kolben im Vakuum . .	0.18687 g
Gesamtgewicht von Kolben u. SrBr_2 im Vakuum	1.89142 g
Nettogewicht von geschmolzenem SrBr_2 im Vak.	1.70455 g
Gewicht des Silbers im Vakuum	1.48708 g

Die Titration erforderte 1.9 ccm SrBr_2 -Lösung. Gesamtzusatz 2.2 ccm. Bürettenkorrektur = 0.003 mg SrBr_2 .

Die Rücktitration erforderte 0.35 ccm Silbernitratlösung. Bürettenkorrektur = 0.

Demnach sind $1.48708 \text{ g Ag} = 1.70455 + 1.9 \times 0.00058 \text{ g SrBr}_2 = 1.70555 \text{ g SrBr}_2$ und

$1.48708 \text{ g} + 0.35 \times 0.0004676 = 1.48724 \text{ g Ag} = 1.70455 + 2.2 \times 0.000528 \text{ SrBr}_2 = 1.70571 \text{ g SrBr}_2$. Hiervon ist das Mittel $1.48716 \text{ g Ag} = 1.70563 \text{ g SrBr}_2$.

Korrigiert man unter der Annahme, daß 1 g metallisches Silber 0.99994 g Silber enthält, so hat man

1.48707 g Ag ist äquivalent 1.70563 g SrBr_2 , woraus folgt:

$$\text{Sr} = 87.639.$$

Das Gesamtvolumen des Waschwassers betrug 212 ccm.

Korrektur für gelöstes Silberbromid = 0.04 mg.

Korrigiertes Gewicht von Silberbromid im Vakuum = 2.58862.

Demnach sind 2.58866 g AgBr äquivalent 1.70571 g SrBr_2 , woraus folgt:

$$\text{Sr} = 87.651.$$

Folgendes sind die beim Strontiumbromid erhaltenen Resultate.

(S. Tabelle 1, S. 10.)

Bestimmung der Verhältnisse $\text{SrCl}_2 : \text{Ag}_2$ und $\text{SrCl}_2 : 2\text{AgCl}$.

Die allgemeine Arbeitsmethode für Strontiumchlorid war der beim Strontiumbromid benutzten ähnlich.

Reines trockenes Chlorid wurde erhitzt, zuerst in einem Strom von Stickstoff, dann in einem Strom von Chlorwasserstoff, der her-

Tabelle 1.
Reihe A. — Verhältnis $\text{SrBr}_2 : 2 \text{Ag}$.

Nr. des Versuches	Gewicht von SrBr_2 in g	Gewicht von Ag in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{2 \text{Ag}}$
3	1.77884	1.55073	1.1471
5	1.86109	1.62260	1.1470
6	1.85254	1.61511	1.1470
7	1.73801	1.51534	1.1470
9	1.85787	1.61994	1.1469
10	1.70563	1.48707	1.1470

Mittel: 1.1470

Mol.-Gewicht von $\text{SrBr}_2 = 247.477$. Atomgewicht von Sr = 87.645.

Reihe B. — Verhältnis $\text{SrBr}_2 : 2 \text{AgBr}$.

Nr. des Versuches	Gewicht von SrBr_2 in g	Gewicht von AgBr in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{2 \text{AgBr}}$
5	1.86112	2.82438	0.65895
6	1.85261	2.81155	0.65893
7	1.73807	2.63762	0.65895
9	1.85798	2.81999	0.65886
10	1.70571	2.58866	0.65892

Mittel: 0.65892

Mol.-Gewicht von $\text{SrBr}_2 = 247.485$. Atomgewicht von Sr = 87.653.

gestellt war durch Auftropfen reiner Schwefelsäure auf reines Natriumchlorid, bis das Strontiumchlorid geschmolzen war, worauf man Chlorwasserstoff durch Stickstoff und dann durch trockene Luft ersetzte. Das geschmolzene Chlorid hatte das Aussehen von Eis und löste sich in Wasser zu einer vollkommen klaren neutralen Lösung.

Im übrigen wurde genau gearbeitet wie beim Bromid. Die bei den Titrationen benutzte Strontiumchloridlösung enthielt 0.0003384 g SrCl_2 im Kubikzentimeter; die Silberlösung war dieselbe, die vorher benutzt worden war. Das geschmolzene Silberchlorid war immer durchsichtig und fast farblos. Abermaliges Schmelzen veränderte das Gewicht nie mehr als um 0.02 mg.

Das Gewicht des erhaltenen Silberchlorids mußte wegen des in der Lauge und den Waschwässern gelösten Salzes korrigiert werden. Bestimmungen der Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser sind von KOHLRAUSCH und ROSE,¹ BÖTTGER² und KOHLRAUSCH³ aus-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 242.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 602.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 356.

geführt worden. Die Resultate stimmen ziemlich gut miteinander überein.

RICHARDS¹ hat gezeigt, daß die gelösten Mengen nicht merklich beeinflusst werden durch die Gegenwart von Salpetersäure, und nach MULDER² sind auch die Nitrate der Alkalien und der alkalischen gewöhnlichen Temperaturen ohne Einfluß.

Die mittlere Menge von gelöstem Silberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) ergibt sich aus den verschiedenen Beobachtungen zu 1.52 mg im Liter und dieser Wert wurde der Korrektur Erden bei zugrunde gelegt.

Die beim Strontiumchlorid erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Tabelle 2.
Reihe C. — Verhältnis $\text{SrCl}_2 : 2 \text{Ag}$.

Nr. des Versuches	Gewicht von SrCl_2 in g	Gewicht von Ag in g	$\frac{\text{SrCl}_2}{2 \text{Ag}}$
10	1.64759	2.24203	0.73486
11	1.66352	2.26356	0.73491
12	1.53462	2.08817	0.73491
13	1.64619	2.24011	0.73487
14	1.76606	2.39486	0.73493
15	1.56224	2.12572	0.73492

Mittel: 0.73490

Mol.-Gewicht von $\text{SrCl}_2 = 158.562$. Atomgewicht von Sr = 87.642.

Reihe D. — Verhältnis $\text{SrCl}_2 : 2 \text{AgCl}$.

Nr. des Versuches	Gewicht von SrCl_2 in g	Gewicht von AgCl in g	$\frac{\text{SrCl}_2}{2 \text{AgCl}}$
10	1.64764	2.97899	0.55309
11	1.66357	3.00762	0.55312
12	1.53467	2.77446	0.55314
13	1.64624	2.97653	0.55307
14	1.76010	3.18202	0.55314

Mittel: 0.55311

Mol.-Gewicht von $\text{SrCl}_2 = 158.562$. Atomgewicht von Sr = 87.645.

Um eine unabhängige Prüfung dieser Bestimmungen des Atomgewichts von Strontium zu erhalten, wurden zwei weitere Versuchsreihen ausgeführt über das Verhältnis $\text{SrSO}_4 : \text{SrCl}_2$ sowie SrBr_2 .

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 486.

² SEIDELLS „Solubilities of Inorganic and Organic Substances, p. 285. — COMEY, „Dictionary of Solubilities“, p. 372—373.

Die zur Umwandlung der Halogenide in Strontiumsulfat erforderliche Schwefelsäure wurde hergestellt durch Destillation von „reiner“ Schwefelsäure in einem Platinapparat, wobei man nur das mittlere Drittel des Destillates benutzte. Sie wurde aufgehoben in einer Platinflasche. Die benutzten Strontiumsalze waren von demselben Material, dessen Darstellung bereits beschrieben ist, sie wurden in einem Strom von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff behandelt und im übrigen in der vorher beschriebenen Weise verarbeitet. Die gewogenen Mengen der geschmolzenen Salze wurden in ein kurzes, weites bürettenähnliches Gefäß von ungefähr 75 ccm Inhalt mit einem feinen Auslaßrohr mit Hahn hineingebracht und in reinem warmem Wasser gelöst. Sodann wurde ungefähr das $1\frac{1}{4}$ fache der erforderlichen Menge Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, in einen tarierten Porzellantiegel gebracht, und beide Lösungen bis fast zum Siedepunkt erhitzt. Man ließ die Strontiumsalzlösung sehr langsam in dünnem Strahl in die Schwefelsäure hineinfließen, die man fortwährend rührte. Hierdurch wurde das Strontiumsulfat als feines körniges Pulver gefällt. Wenn konzentrierte Lösungen von Strontiumsalzen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gefällt werden, so scheidet sich das Strontiumsulfat als gelatinöse Masse ab, die beim Erwärmen allmählich zusammenschrumpft und körnig wird. Indem man in der beschriebenen Weise mit heißen Lösungen arbeitet, wird die Gefahr eines Einschlusses von unzersetztem Halogenid praktisch überwunden. Der Inhalt des Tiegels wurde demnächst getrocknet, zuerst durch überhitzten Dampf in einer Glocke und sodann in einem Glasluftbad bei 220° , bis keine weitere Entwicklung saurer Dämpfe mehr wahrgenommen werden konnte. Die getrocknete Masse wurde dann zusammen mit ihrer Tara ungefähr 2 Stunden auf heller Rotglut erhitzt und zwar in einem Meker-Ofen mit Quarzmuffel. Nach dem Abkühlen wurde das Strontiumsulfat mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen, getrocknet und wieder mit der Tara eine Stunde in der Muffel erhitzt; und nach 18stündigem Stehen im Exsiccator mit Phosphorpentoxyd mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln gewogen. Tiegel und Tara wurden abermals in der Muffel erhitzt und gewogen, aber es konnte keine Gewichtsänderung beobachtet werden.

Bei der Reduktion der Gewichte auf das Vakuum wurde das spezifische Gewicht von Strontiumsulfat zu 3.91 angenommen, was der Mittelwert aus vier übereinstimmenden Bestimmungen dieses Stoffes mit einem auf Rotglut erhitzten Material ist. Das Atomgewicht von S wurde zu 32.07 angenommen.

Folgendes sind die Resultate:

Tabelle 3.

Reihe E. — $\text{SrBr}_2 : \text{SrSO}_4$.

Nr. des Versuches	Gewicht von SrBr_2 in g	Gewicht von SrSO_4 in g	$\frac{\text{SrBr}_2}{\text{SrSO}_4}$
1	7.14570	5.30466	1.3471
2	7.64281	5.67326	1.3472
3	9.86072	7.32047	1.3470

Mittel: 1.3471

Atomgewicht von Sr = 87.629.

Reihe F. — $\text{SrCl}_2 : \text{SrSO}_4$.

Nr. des Versuches	Gewicht von SrCl_2 in g	Gewicht von SrSO_4 in g	$\frac{\text{SrCl}_2}{\text{SrSO}_4}$
1	7.30246	8.46071	0.86310
2	8.71628	10.09868	0.86311
3	8.46493	9.80743	0.86311
4	8.79502	10.18957	0.86314

Mittel: 0.863115

Atomgewicht von Sr = 87.661.

Dies Verfahren gestattet kaum denselben Genauigkeitsgrad wie die Methoden der Reihen A, B, C und D. Der wahrscheinliche Fehler in den Reihen A, B, C und D ist 0.0016, während er in den Reihen E und F 0.0107 beträgt, und viel größer in E als in F ist.

Es ist zu bemerken, daß selbst bei Benutzung von Mengen bis zu 10 g in den Reihen E und F ein Fehler von 0.1 mg den Atomgewichtswert bis auf 0.01 Einheiten beeinflusst. Überdies sind die zu wägenden Gefäße von einem viel größeren Volumen, was den Genauigkeitsgrad, womit die Wägungen ausgeführt werden können, beeinflusst. Auch ist die Arbeitsweise komplizierter, wodurch zahlreichere Fehlerquellen bedingt werden. Der Einfluß eines Einschlusses von unzersetztem Halogenid wirkt bei den beiden Salzen folgendermaßen: Da $2\text{Br} = \text{SO}_4$ und $159.83 = 96.07$, so würde beim Bromid unzersetztes Salz das scheinbare Gewicht des Sulfats erhöhen und demnach auch eine Zunahme des Atomgewichtswertes eintreten; während beim Chlorid, da $2\text{Cl} = \text{SO}_4$ und $70.92 = 96.07$, eine Abnahme des scheinbaren Sulfatgewichtes stattfinden würde, würde dadurch aber das Atomgewicht ebenfalls erhöht. — Es ist auch begreiflich, daß eine Reduktion von Strontiumsulfat stattfinden könnte

wegen der Schwierigkeit, atmosphärischen organischen Staub vollständig auszuschließen, trotzdem man bei der Verdampfung mit Sorgfalt vorging. Dieser Staub würde durch die Schwefelsäure bei 220° verkohlt werden, und könnte beim Glühen Spuren des Sulfats reduzieren. Die zweite Behandlung mit Schwefelsäure diente zur Entfernung von etwa vorhandenen Spuren Sulfid im gewogenen Sulfat. Es ist zu bemerken, daß die Atmosphäre des Meker-Ofens vollständig oxydierend war und daß keine Gewichtsänderung auftrat bei mehrfachem einstündigen Erhitzen.

Die Abweichungen bei den einzelnen Versuchen sind wahrscheinlich hauptsächlich auf mechanischen Verlust zurückzuführen, der trotz aller Vorsichtsmaßregeln durch Spritzen beim Eindampfen und Verglühen stattfand.

Für die Schätzung eines möglichen Fehlers in der Berechnung des wahren Gewichtes des fein verteilten Strontiumsulfats im Vakuum wegen der möglichen Adsorption von Luft haben wir keine zuverlässigen Daten.

Betrachtet man aber die Art dieses Salzes, so muß der hierdurch bedingte Fehler sehr klein, wenn nicht ganz zu vernachlässigen sein, da das Strontiumsulfat nach dem Wägen immer die Form eines dichten kohärenten Kuchens hatte.

Stellt man die Resultate zusammen, so erhält man folgende Tabelle der Atomgewichtswerte von Strontium:

Aus Reihe A	87.645 ± 0.0037
„ „ B	87.653 ± 0.0045
„ „ C	87.642 ± 0.0017
„ „ D	87.645 ± 0.0020
„ „ E	87.629 ± 0.021
„ „ F	87.661 ± 0.0078
„ „ A, B, C, D	87.646 ± 0.0016
„ „ E, F	87.645 ± 0.0107
„ „ A, B, C, D, E, F	87.646 ± 0.0029

Wir nehmen demnach 87.65 als definitiven Wert für das Atomgewicht von Strontium an; diese Zahl ist nur um 0.03 höher als die von RICHARDS gefundene und in dem letzten Bericht der internationalen Kommission angeführte.

London, South Kensington, Imperial College of Science.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1910.

Bemerkungen zu Kolbs Untersuchung über Calciumsilicide.

Von

O. HÖNIGSCHMID.

Im Novemberheft¹ dieser Zeitschrift findet sich eine Untersuchung von A. KOLB über die Calciumsilicide, sowie die aus ihnen entstehenden Silikone. Da ich mich in Verfolgung meiner Studien über die Metallsilicide mit demselben Gegenstande beschäftigt und meine diesbezüglichen Ergebnisse² kurze Zeit vorher mitgeteilt habe, so seien mir einige Bemerkungen zu obiger Publikation gestattet, zumal die von A. KOLB erzielten Resultate wesentlich von den meinigen abweichen.

In Zusammenfassung meiner Untersuchungsergebnisse konnte ich in Übereinstimmung mit anderen Forschern wie WÖHLER,³ MOISSAN,⁴ HACKSPILL⁵ und TAMARU⁶ erklären, daß das Calcium in Gegenwart überschüssigen Siliciums als einheitliches Reaktionsprodukt das Silicid CaSi_2 , in Gegenwart überschüssigen Metalls hingegen das calciumreichere Silicid Ca_3Si_2 liefere.

A. KOLB findet nun zu seinem eigenen Erstaunen, daß die Analysen seiner Produkte für dieselben eine andere Zusammensetzung als die oben genannte ergeben. Statt infolgedessen gegen die Reinheit und Homogenität seiner Silicide mißtrauisch zu werden, verwirft er einfach die Befunde anderer und statuiert für die beiden Calciumsilicide die befremdlich anmutenden Formeln $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$ und $\text{Ca}_{12}\text{Si}_{10}$ oder $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$.

Alle bisherigen Ergebnisse der Silicidforschung sprechen schon von vornherein gegen diese komplizierten Formeln, denn man kann wohl sagen, daß alle bis heute untersuchten Metallsilicide — und deren Zahl ist eine ziemlich große — eine höchst einfache Zusammensetzung besitzen, welche sich durch Formeln wiedergeben

¹ A. KOLB, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 342.

² O. HÖNIGSCHMID, *Monatsh. f. Chem.* **30** (1909), 497. 509.

³ WÖHLER, *Lieb. Ann.* **127** (1863), 257.

⁴ MOISSAN und DILTHEY, *Compt. rend.* **134** (1902) 503 u. *Ber.* **25** (1902), 1106.

⁵ HACKSPILL, *Bull. soc. chim.* [4] **3** (1908), 619.

⁶ TAMARU, *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 81.

läßt, in denen Metall- und Siliciumatome in folgenden Verhältnissen stehen: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 und 2:3.

Wenn nun A. KOLB, entgegen dieser durch die Erfahrung gegebenen Regel über die Zusammensetzung der Metallsilicide, so unwahrscheinliche Formeln wie die seinigen aufstellt, so sollte man erwarten, daß er hinreichende Beweise für die Homogenität und Reinheit seiner Analysenprodukte erbringt. Seine Silicide sind nach seinen eigenen Worten eine „Schlacke“, welche wechselnde Zusammensetzung aufweist. Diese unhomogene Schlacke spricht er, nachdem er sie einer summarischen Reinigung auf mechanischem Wege unterworfen hat, als definierte Verbindung an.

Es muß schon bei Durchsicht der Silicidliteratur auffallen, daß alle Autoren bei der Beschreibung ihrer Reaktionsprodukte das Schwergewicht darauf legen, dieselben in Form wohlgeschmolzener Reguli vorliegen zu haben. Und mit gutem Grunde. Es ist verhältnismäßig leicht, die extremen Glieder der Silicidreihe eines Metalls, d. h. die silicium- resp. die metallreichsten darzustellen. Erstere werden dann entstehen, wenn im Reaktionsgemisch Silicium, letztere wenn Metall im Überschusse vorhanden ist. Eine für das Gelingen des Versuches unerläßliche Bedingung ist es, daß bis zum vollkommenen Schmelzen des Produktes erhitzt und dieses einige Zeit im Schmelzfluß erhalten werde. Nur dann darf man erwarten, daß sich ein den gegebenen Versuchsbedingungen entsprechendes Gleichgewicht einstellt, die Reaktion also im gewollten Sinne verläuft, denn nur in diesem Falle vermag sich die Schmelze mit der im Überschusse vorhandenen Komponente homogen zu sättigen. Das so gewonnene Silicid wird unvermeidlich von freiem Silicium oder Metall begleitet sein und es ist Aufgabe der weiteren Untersuchung, Methoden zur Reinsolierung der definierten Verbindung aufzufinden. Erscheint dies unmöglich, so muß man wenigstens in der Lage sein auf analytischem Wege die einzelnen Bestandteile des Silicidregulus nebeneinander zu bestimmen.

A. KOLB hat diesen Arbeitsbedingungen in keiner Weise genügt. Seine Schlacken sind, wie er selbst sagt, von wechselnder Zusammensetzung, und er mischt nur die gleichen miteinander. In diesen Schlacken bestimmt er den Gesamtgehalt an Silicium und Metall, und berechnet aus diesen Zahlen seine Formeln. Wenn man Calcium in Blattform in überschüssiges Silicium einbettet und nur zur Einleitung der Reaktion erhitzt ohne aber Schmelzfluß zu erzielen, so müssen an verschiedenen Stellen der Schlacke, je nach den lokalen

Mengenverhältnissen von Metall und Silicium, auch verschiedene Silicide entstanden sein. Überdies muß an Stellen, wo das höchste Silicid gebildet wurde, freies Silicium, dort wo Ca_3Si_2 entstanden ist, freies Calcium entstanden sein. In den Analysenmethoden von KOLB und deren Resultaten findet sich jedoch keine Andeutung dafür, ob nicht etwa eine der Komponenten auch in unverbundenem Zustande vorhanden sei. Wenn weiter erwähnt wird, daß die Schlacken durch Auslesen und Absieben von dem überschüssigen Silicium befreit werden, so handelt es sich hier doch nur um jenes Silicium, das der Schlacke lediglich mechanisch beigemischt war und somit gar nicht in Réaktion treten und deren Verlauf beeinflussen konnte. Daraus folgt wieder, daß er unter ganz undefinierten Bedingungen, wahrscheinlich gar nicht in Gegenwart eines Überschusses von Silicium gearbeitet hat, denn als solches kommt nur jenes in Betracht, welches sich im gebildeten Silicid aufgelöst und beim Abkühlen in krystallinischer Form abgeschieden hat.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Silicid II. Auch hier konnte mittels eines Gebläses kein homogener Regulus erzielt werden.

Daß in beiden Fällen Gemische verschiedener Calciumsilicide vorlagen, ergibt sich auch direkt aus der Beschreibung der Eigenschaften der Produkte, die oft Widersprüche mit früheren Befunden aufweisen. So erklärt sich die leichte Angreifbarkeit des höchsten Silicids durch Essigsäure, nur durch die gleichzeitige Anwesenheit calciumreicher Produkte und ebenso die bei dieser Reaktion beobachtete Bildung eines schwarzen krystallinischen Körpers, der offenbar nichts anderes ist, als unangegriffenes Silicid CaSi_2 , dessen Krystalle von dem Zersetzungsprodukt niedrigerer Calciumsilicide umhüllt und zersetzt sind, wodurch infolge eines Lichtbrechungseffektes ihre Farbe verändert bzw. vertieft erscheint. Ich habe ähnliche Beobachtungen bei anderen partiell durch Säuren angreifbaren Siliciden gemacht und deren Ursache durch mikroskopische Untersuchung ermittelt.

Das aus $\text{Ca}_8\text{Si}_{10}$ mit konzentrierter Salzsäure entstehende Silikon soll von orangegelber bis hellgelber Farbe sein. Reines Silikon ist dunkelorange gelb. Wenn es hellgelb erscheint, so ist es entweder teilweise zersetzt oder mit dem Zersetzungsprodukt des Silicids Ca_3Si_2 vermischt. Es wird auch durch Ammoniak zu einem rein weißen, perlmutterglänzenden Produkt zersetzt. Der rotbraune Körper, den A. KOLB neben letzterem erhält, ist eine Verunreinigung.

Andererseits erhält KOLB aus dem Silicid $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$ ein weißes oder schwachgelbes Silikon. Letztere Angabe beweist die Anwesenheit von wahren aus dem höchsten Silicid entstehenden Silikon, denn das Zersetzungsprodukt des calciumreichen Silicids ist rein weiß.

Da zu der Darstellung der Stickstoffadditionsprodukte undefinierte Gemische von Siliciden dienten, sind auch sie nur Gemische.

Cambridge, U. S. A., Harvard University, Laboratory T. W. Richards.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1910.

Die Vakuumkorrektion für das scheinbare Gewicht eines Salzes.

Von

THEODORE W. RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER.¹

Die Neigung fein verteilter Kohle zur Adsorption von Gasen ist wohl bekannt und es kann keine Frage sein, daß auch andere Stoffe dieselbe Eigenschaft besitzen, wenn auch in erheblich geringerem Maße. Deswegen muß der mögliche Einfluß adsorbierter Gase auf die Gewichte von Stoffen, die bei sehr genauen Bestimmungen, z. B. bei Atomgewichtsmessungen, verwendet werden, sorgfältige Beachtung finden. Dieser Gedanke ist durchaus nicht neu, denn MARIGNAC² untersuchte vor fast 70 Jahren verschiedene Salze im Hinblick auf eine derartige Adsorption und fand in den meisten Fällen nur einen kaum merklichen Einfluß, bisweilen überhaupt keinen. Die Angelegenheit ist neuerdings wieder von GUYE und ZACHARIADES³ in einer kurzen Mitteilung behandelt worden, in der sich ohne Einzelheiten eine Anzahl außerordentlicher Resultate findet, die von denen MARIGNACS erheblich abweichen. Die beiden Autoren deuten ihre Zahlen in der Weise, daß der Fehler aus dieser Quelle in manchen Fällen ein sehr ernsthafter sei, so daß er die Wägung der meisten gepulverten Salze auf mehr als 0.01 % Genauigkeit illusorisch machen würde.

Die Versuche von GUYE und ZACHARIADES sind für das Kaliumchlorid von ALEXANDER SCOTT⁴ wiederholt worden mit dem Ergebnis, daß eher MARIGNACS Resultate als die der jüngeren Forscher Bestätigung fanden. SCOTT war nicht imstande, eine derartige Adsorptionswirkung aufzufinden, selbst beim feingepulverten Kaliumchlorid. Seine Besprechung der Angelegenheit bedarf kaum weiterer Bemerkungen. GUYE und ZACHARIADES erwähnen jedoch besonders die neuerdings in Harvard ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen,

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Oeuvres compl. I, 44.

³ *Compt. rend.* **149** (1909), 593.

⁴ *Proc. Chem. Soc.* **25** (1909), 286.

und ihre Arbeit könnte bei manchem den Eindruck erwecken, diese Autoren verträten die Ansicht, daß ihre Resultate sich auf die Harvard-Untersuchungen bezögen. Es ist jedoch sehr leicht, aus der erwähnten Mitteilung zu zeigen, daß nun, einerlei ob die Deutung der beiden Genfer Forscher zutreffend ist oder nicht, in keinem Fall ihre Ergebnisse irgendwelche Beziehungen zu den in Harvard ausgeführten Untersuchungen haben, und daß sie nicht Veranlassung geben können, neue merkliche Korrekturen an diesen anzubringen.

GUYE und ZACHARIADES wogen „nacheinander in Luft und im Vakuum“ eine Anzahl von Substanzen, welche, wie sie sagen, „besonders ausgewählt wurden, weil sie bei den Atomgewichtsbestimmungen im chemischen Laboratorium von Harvard College Verwendung gefunden hatten“. Diese 26 Salze waren die folgenden: Die Nitrate von Kalium und Silber; die Chloride von Kalium, Natrium, Calcium, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Cadmium, Barium, Strontium und Silber; die Bromide von Kalium, Natrium, Zink, Barium, Strontium, Nickel, Kobalt, Silber und Cadmium; die Sulfate von Kupfer und Silber; das Chlorat von Kalium und das Oxyd von Kupfer. Zwei von diesen Stoffen jedoch — die Chloride von Eisen und Nickel — sind in Harvard niemals zu genauen Bestimmungen verwendet worden. Die Autoren schloß, daß die Adsorptionswirkung „abhängig ist von der Dichte des Salzes, seiner Hygroskopizität und in hohem Grade von den Versuchsbedingungen, besonders von der physikalischen Struktur des gewogenen Salzes“. So zeigte z. B. geschmolzenes Kaliumchlorid in großen Stücken eine Adsorption von 5 mg auf 100 g, in Kristallen eine solche von 20 mg und als Pulver eine solche von 32 mg. Die anderen 25 Substanzen scheinen nur in gepulperter Form untersucht worden zu sein, und nur eine von ihnen, nämlich Kaliumnitrat, zeigte ähnlich erhebliche Adsorption wie gepulvertes Kaliumchlorid.

Nimmt man einen Augenblick an, daß die angeführten Zahlen in Wirklichkeit die adsorbierte Luft darstellen, so würde die Menge für geschmolzenes in großen Stücken gewogenes Material nur so groß sein, daß das Atomgewicht des Kaliums, berechnet aus dem Molekulargewicht von Kaliumchlorid sich nur um eine unerhebliche Größe verändern würde, nämlich um 0.004; und Kaliumchlorid war eine der schlechtesten Substanzen, die GUYE und ZACHARIADES untersucht haben. Demnach können selbst nach diesen Feststellungen geschmolzene Substanzen in großen Stücken mit erheblicher Genauigkeit gewogen werden.

Nun wurden von den aufgezählten Stoffen, die bei den Bestimmungen in Harvard zur Verwendung kamen, alle bis auf fünf in großen Stücken nach dem Schmelzen gewogen. Dies geschah nicht nur deswegen, weil die Entfernung von Wasser aus einem geschmolzenen Salz sicherer erfolgen kann als aus dem festen, sondern auch weil die Möglichkeit, daß Pulver Luft adsorbieren können, bereits seit langem bei den Untersuchungen in Harvard berücksichtigt worden war. Z. B. war beim Bariumbromid das Salz bei den Versuchen 4 und 13 im Platintiegel geschmolzen worden und gab doch Resultate für das Atomgewicht des Bariums und für den Gehalt an Kristallwasser, die im wesentlichen identisch waren mit den Zahlen, die man bei Proben erhielt, welche ohne Schmelzung nur auf hohe Temperatur erhitzt waren und sich so in einer besonders fein verteilten Form befanden.¹ Zwei Proben von Bariumchlorid (von Versuch 27 und 38)² wurden in einem Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen, gaben aber Resultate für das Atomgewicht des Bariums, die im wesentlichen — innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche — denen gleich waren, die man bei den ungeschmolzenen entwässerten Proben erhielt. Bei den späteren Bestimmungen der Atomgewichte anderer Elemente wurden die anderen von GUYE und ZACHARIADES benutzten Substanzen alle geschmolzen und in großen Stücken gewogen mit Ausnahme von fünf. Von diesen fünf Stoffen kamen Nickel- und Kobaltbromid in Form von Kristallen von erheblicher Größe zur Anwendung; aber GUYE und ZACHARIADES haben gefunden, daß diese Substanzen selbst als Pulver nur eine geringe Unregelmäßigkeit zeigen, so daß Adsorption keinen Fehler bedingen konnte. Kupferoxyd, das gleichfalls zu den fünf gehört, kommt gar nicht in Betracht, einerseits weil GUYE gefunden hat, daß in diesem Falle kein verdächtiges Verhalten auftritt, und andererseits, weil die etwa vom Kupferoxyd adsorbierte Luft zusammen mit dem eingeschlossenen Stickstoff bei den weiteren Versuchen über diese Substanz mitbestimmt worden wäre. Kupfersulfat kam in der Tat in Form eines feinen Pulvers zur Anwendung, aber das Gewicht dieses Stoffes kam für keinen der schließlich für das Atomgewicht des Kupfers angenommenen Werte in Betracht. Deswegen kann auch die vierte der ungeschmolzenen Substanzen nicht in Frage kommen. Kobaltchlorid war gleichfalls in ent-

¹ RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 470.

² RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 121. 122.

wässrerter Form angewendet worden, gab aber dasselbe Resultat für das Atomgewicht des Kobalts wie das kompaktere Kobaltbromid.

Nachdem wir so gezeigt haben, daß die Ergebnisse der Autoren in Europa sich überhaupt nicht auf die Bestimmungen von Harvard anwenden lassen, selbst wenn sie tatsächlich für einige gepulverte Substanzen gelten sollten, können wir vielleicht die Beschreibung von zwei Versuchsreihen wiederholen, die in den letzten beiden Jahren in dem Laboratorium von Harvard mit fein verteilten Substanzen angestellt wurden, welche sich nicht in der Liste von GUYE und ZACHARIADES befinden.

Bei neueren Versuchen sind Jodpentoxyd und pulverförmiges Silberphosphat benutzt worden, um die Atomgewichte von Jod und Phosphor zu bestimmen. Da die Möglichkeit der fraglichen Fehlerquelle berücksichtigt wurde, obwohl damals die Arbeit von GUYE und ZACHARIADES noch nicht erschienen war, führten BAXTER und TILLEY¹ und BAXTER und JONES² mit diesen beiden Stoffen entsprechende Versuche aus. Jodpentoxyd war hergestellt worden durch doppelte Entwässerung aus Jodsäure über die Verbindung $J_2O_5 \cdot HJO_3$, und muß deswegen ein außerordentlich poröses Material dargestellt haben, dessen Oberfläche der der Kohle vergleichbar war. Bei zwei Versuchen mit 25 g Material wog die durch das Pentoxyd verdrängte Luft bis auf 0.0001 g ebensoviel, wie sich aus der Dichte des Materials berechnet. Die Beschreibung dieser Versuche lautet folgendermaßen:

„Zwei Wägefläschchen wurden hergestellt mit langen sehr gut eingeschliffenen Stopfen, die in Hähnen endigten, wodurch die Röhren ausgepumpt werden konnten. Diese Rohre hatten sehr nahezu dasselbe Gewicht und auch denselben inneren Fassungsraum. Sie wurden zuerst ausgepumpt und ihr Gewicht durch Substitution verglichen. Dann wurden sie mit trockener Luft gefüllt und wieder gewogen, wobei die Hähne offen blieben.“

Beide Operationen wurden dann im wesentlichen mit denselben Ergebnissen wiederholt, wobei die Differenz im Gewicht der Luft in den beiden Röhren im Mittel zu 0.00014 g gefunden wurde, indem das Gegengewicht das schwerere war.

„In eine der Röhren wurden sodann 25 g sorgfältig getrocknetes Pentoxyd gefüllt, worauf man beide vollständig auspumpte.

¹ *Journ. chem. Soc.* **31** (1909), 214.

² *Proc. Amer. Acad.* **45** (1909), 155.

Als man das Rohr mit dem Pentoxyd auf 150° erwärmte, wurde keine merkliche Gasmenge entwickelt. Nachdem der Gewichtsunterschied der ausgepumpten Röhren bestimmt war, wurden sie wieder mit getrockneter Luft gefüllt und gewogen, worauf man das Auspumpen und Füllen mit Luft wiederholte.“

Die Differenz zwischen der nunmehr in die beiden Röhren eingelassenen Luft war im Mittel 0.00651 g, korrigiert für 19° und 758 mm. Zieht man die für die leere Röhre gefundene Differenz (0.00014 g) ab, so ergibt sich 0.00637 als Gewicht der durch das Pulver verdrängten Luft, während sich aus der Dichte für den festen Stoff (4.799)¹ 0.00649 ergibt. So beträgt die Menge der von fast 26 g sehr fein verteilten, entwässerten Jodpentoxyds adsorbierten Luft nur etwas mehr als 0.1 mg, eine Zahl, die kaum größer ist als der wahrscheinliche Fehler des Versuches. In diesem Falle liefert die übliche Berechnung der Korrektur auf den leeren Raum einen Fehler von nur 1:200000.

Ähnliche Versuche sind mit gefällttem und getrocknetem Silberphosphat ausgeführt worden von BAXTER und JONES mit ähnlichen Resultaten:

„Bei diesen zwei Versuchen nahm das Gegengewicht, wenn Luft zugelassen wurde, um 0.00028 und 0.00021 g (Mittel 0.00025 g) mehr zu, als das Rohr, das später das Silberphosphat enthalten sollte. Nachdem 22.69 g reines trockenes Silberphosphat in das Rohr gebracht waren, wurde dies und sein Gegengewicht ausgepumpt, und die Gewichts-differenz bestimmt. Wenn trockene Luft bei 25° und 766 mm in beide Röhren eingelassen wurde, nahm das Gegengewicht 0.00443 g mehr zu als das Rohr mit dem Silberphosphat. Demnach betrug die vom Silberphosphat verdrängte Luft $0.00443 - 0.00025 = 0.00418$ g. Da 22.69 g Silberphosphat von der Dichte 6.37^2 ein Volumen von 3.56 ccm einnehmen, so sollte das Volumen der verdrängten Luft bei 25° und 766 mm 0.00425 g wiegen.“

„Der Versuch wurde dann wiederholt. Nachdem die Luft aus dem Rohr und seinem Gegengewicht ausgepumpt war, erhitzte man das Rohr mit dem Silberphosphat vorsichtig. Gas wurde nicht abgegeben. Das Rohr und sein Gegengewicht wog man dann durch Substitution. Als trockene Luft bei 24.5° und 767 mm in beide eingelassen wurde, gewann das Gegengewicht 0.00445 g mehr

¹ BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 213.

² BAXTER und JONES, *Proc. Amer. Acad.* **45** (1909), 155.

als das Silberphosphatrohr. Demnach betrug die vom Silberphosphat verdrängte Luft $0.00445 - 0.00025 = 0.00420$ g, während das Gewicht der verdrängten Luft, berechnet aus der Dichte des Salzes, 0.00426 g wird.“

„Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Ergebnis und den aus der Dichte von Silberphosphat, unter der Annahme, daß keine Adsorption eintritt, berechneten Zahlen ist eng genug, um zu zeigen, daß keine bedeutende Adsorption stattfinden kann.“

Überdies sind in vielen Fällen getrocknete Niederschläge von Silberhalogeniden vor dem Schmelzen und auch nachher gewogen worden und während in einigen Fällen wegen des Feuchtigkeitsgehaltes in dem getrockneten Salz der Verlust auf 0.01% anstieg, war in vielen Fällen der Gewichtsverlust nur sehr gering, woraus sich ergab, daß eine starke Verkleinerung der Oberfläche ohne Einfluß auf das scheinbare Gewicht ist. Dies war besonders der Fall bei den neueren Untersuchungen über die Atomgewichte von Brom und Lithium, wo Silberbromid und Chlorid, die lange Zeit bei 180 und 250° getrocknet waren, bisweilen nicht mehr beim Schmelzen verloren als 1 auf 100000. Selbst dieser fast zu vernachlässigende Verlust war wahrscheinlich zurückzuführen auf Spuren von Wasser, die in der ungeschmolzenen Substanz eingeschlossen waren.¹

Wenn wir mit diesen Resultaten die ähnlichen Ergebnisse von SCOTT über Kaliumchlorid verbinden, so muß man glauben, daß viele Substanzen so wenig Luft adsorbieren, daß sie in ihrem Gewicht dadurch nicht wesentlich beeinflusst werden, jedenfalls wenn sie in dem gewöhnlichen Verteilungszustande gewogen werden.

Ein anderer Fall, nämlich das Ammoniumchlorid, mag noch Erwähnung finden. Dies Salz zeigt in geringem Maße ein entgegengesetztes Verhalten, indem es im Vakuum etwas mehr an Gewicht zunimmt, als der berechneten Korrektur entspricht. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen von MARIGNAC, STAS und RICHARDS, KÖTHNER und TIEDE² nimmt das Salz beim Auspumpen der Luft um 0.00080 g für 1 g zu, während der beste Wert für die Dichte des durchsichtigen Ammoniumchlorids (1.525) einer Zunahme von

¹ BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1332. — RICHARDS und WILLARD, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 29.

² MARIGNAC, l. c. — STAS, Untersuchungen, Aronsteins Übersetzung, S. 56 (1867). — RICHARDS, KÖTHNER und TIEDE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 7.

0.000793 entsprechen würde; diese Zahl ist nur sehr wenig geringer als der beobachtete Wert.

Sublimiertes Ammoniumchlorid ist jedoch eine eigenartige Substanz, weil sie beim Abkühlen in eine dichtere Form übergeht, wodurch es bedingt ist, daß die Kristalle von Poren molekularer Größe durchzogen sind. Die Porosität des Stoffes erschwert die Bestimmung seines wahren spezifischen Gewichtes, wovon die Korrektur für das Vakuum abhängig ist.

Einige der Zwischenräume würden sich ohne Zweifel mit Luft füllen, während andere dies nicht tun; Flüssigkeit würde wahrscheinlich überhaupt nicht in die Poren eindringen. Hierdurch wäre die Unsicherheit bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts durch STAS erklärt und damit die verschiedenen Deutungen, die diese Resultate erfahren haben. Demnach verhält sich wahrscheinlich Ammoniumchlorid nicht fundamental anormal.

Die Einzelheiten in der neueren Arbeit der Genfer Chemiker sind so wenig ausführlich, daß eine Erklärung ihrer außerordentlichen Resultate kaum versucht werden kann. Sie erwähnen nicht den Reinheitsgrad ihrer Salze und die Art der Trocknung vor dem Versuch. Dies ist aber eine sehr wichtige Angelegenheit, denn die Darstellung vieler dieser Salze in reinem Zustande, frei von Wasser, ist eine sehr schwierige Aufgabe. In der Tat ist es fast unmöglich, einige von ihnen im pulverisierten Zustande völlig wasserfrei zu erhalten. Wenn sie die Salze zuerst in Luft und dann im Vakuum wogen, so können möglicherweise die von ihnen beobachteten Gewichtsverluste einfach auf eine Entfernung von Feuchtigkeit zurückzuführen sein. In der Tat erwähnen sie die „Hygroskopizität“ in diesem Zusammenhang. Wären die Salze zuerst im Vakuum und dann in Luft gewogen worden, so würde die Gegenwart einer Spur von Feuchtigkeit keinen Einfluß auf das Resultat gehabt haben. BAXTER und TILLEY und BAXTER und JONES schlugen diesen Weg ein und ebenso SCOTT.

Nachdem die vorliegende Mitteilung bereits zum Druck abgeschickt worden war, fanden wir noch eine weitere Arbeit der Genfer Chemiker,¹ worin sie die Größen der angenommenen Anomalien etwas verändert haben, wobei die Korrekturen offenbar in allen Fällen das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten haben. Eine Kritik dieser unerwarteten Entwicklung soll hier nicht versucht

¹ GUYE und ZACHARIADES, *Compt. rend.* 149 (1909), 1122.

werden; es genügt zu betonen, daß die in bezug auf die Harvardbestimmungen bereits oben angeführten Tatsachen durch die erwähnten Änderungen in keiner Weise beeinflusst werden.

Es ist klar, daß eine hastige Untersuchung eine Angelegenheit dieser Art nicht aufklären kann. Die Einzelheiten über die Reinheit der Materialien und die Vorsichtsmaßregeln bei der Behandlung müssen so sorgfältig ausgearbeitet werden wie bei der sorgfältigsten Bestimmung eines Atomgewichtes, wenn sie irgendwelche Bedeutung haben sollen.

Der Inhalt dieser Mitteilung kann kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden: 1. Die mögliche Adsorption von Gasen durch feste Stoffe ist bei den Untersuchungen in Harvard nicht übersehen worden; 2. selbst wenn die Schlüsse von GUYE und ZACHARIADES unter ihren Versuchsbedingungen bestehen bleiben, würden sie die im chemischen Laboratorium von Harvard College ausgeführten Untersuchungen nicht wesentlich beeinflussen; 3. im Lichte anderer sorgfältiger Untersuchungen, die nicht nur in diesem Laboratorium, sondern auch von SCOTT ausgeführt sind, ist es unwahrscheinlich, daß die Deutung, die GUYE und ZACHARIADES ihren eigenen Resultaten geben, frei ist von Fehlern.

Cambridge, Mass. U. S. A., Chem. Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1910.

Über die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitroso-phenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse.

Von

HEINRICH BILTZ und OTTO HÖDTKE.

Vor einigen Monaten hat BAUDISCH¹ das Nitroso-phenylhydroxylamin $C_6H_5N(NO)OH$ als Fällungsmittel für dreiwertiges Eisen und für Kupfer in die analytische Chemie eingeführt. Nach seinen Angaben können die beiden Metalle so von fast allen anderen Metallen getrennt und in einer zur quantitativen Bestimmung geeigneten Form ausgefällt werden; nur Blei und Silber fallen zum Teil mit aus. Besonders interessant erscheint, daß sich nach dieser Methode Eisen und Aluminium glatt trennen lassen, was in einer zur gewichtsanalytischen Bestimmung geeigneten Weise bekanntlich sonst nur nach der Weinsäure-Ammoniumsulfidmethode möglich ist. Wir haben uns zu einer Prüfung der analytischen Verwendbarkeit des Nitroso-phenylhydroxylamins vereint und berichten im folgenden über die — wie vorweg bemerkt sei — günstigen Ergebnisse.

Das Ammoniumsalz des Nitroso-phenylhydroxylamins („Kupfer-ron“) wurde von E. MERCK in Darmstadt zum Preise von Mk. 8.80 für 100 g bezogen. Wir verwandten eine kalt bereitete 6%ige wässrige Lösung, die sich einige Wochen ohne wesentliche Veränderung hielt; wenn Trübung eintrat, wurde sie filtriert.

Eisenbestimmungen.

Zu den Eisenbestimmungen wurde eine Lösung von Ferriammoniumsulfat verwandt, deren Eisengehalt nach ihrer Herstellung und nach Kontrollbestimmungen bekannt war. Zum Abmessen werden Pipetten verwandt, die von uns geeicht waren. Die Fällungen wurden nach den Angaben von BAUDISCH ausgeführt: wechselnde Mengen von Ferrilösung wurden mit Salz-, Schwefel- oder Essigsäure stark angesäuert. Selbst ein Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure zu etwa 100 ccm Lösung schadete nicht. Die

¹ O. BAUDISCH, *Chem. Ztg.* **33** (1909), 1298.

Lösung von Nitroso-phenylhydroxylamin wurde bei Zimmertemperatur unter Umrühren mit einem Glasstabe langsam am Rande des Glases einfließen gelassen, wobei ein rotbrauner, flockiger Niederschlag entstand. Das Ende der Fällung war leicht zu erkennen, da nach Ausfällen allen Eisens sich ein weißer, feinkrystallinischer Niederschlag von Nitroso-phenylhydroxylamin ausschied. Es wurde, und darauf ist Wert zu legen, ein Überschuss von etwa einem Fünftel an Reagens verwandt, was nach dem eben Gesagten leicht auszuführen ist. Auf 0.1 g Eisen berechnen sich 0.833 g Nitroso-phenylhydroxylaminammonium. Größere Mengen von Niederschlag backen zunächst etwas zusammen, verteilen sich aber beim Rühren und Zerdrücken leicht, setzen sich dann gut zu Boden und lassen sich bequem abfiltrieren. Es wurde nach etwa 15—20 Minuten filtriert. Zum Filtrieren wurden Papierfilter verwandt, die durch einen Platin-konus oder ein umgelegtes Leinwandläppchen an der Spitze verstärkt waren. Während des Filtrierens und Auswaschens wurde gelinde und erst zuletzt stärker gesaugt. Zunächst wurde mit zimmerwarmem Wasser säurefrei, dann zur Entfernung des Reagenzüberschusses mit stark ammoniakhaltigem Wasser und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Das Filter wurde in üblicher Weise verascht,¹ wobei es vielleicht empfehlenswert ist, den Tiegel bis zum Verkohlen der organischen Substanz bedeckt zu halten; dadurch wird verhindert, daß Teilchen vom Niederschlage wegfliegen. Bei sorgfältiger und langsamer Arbeit nahm eine Bestimmung, deren mehrere natürlich gleichzeitig ausgeführt wurden, nicht mehr als 2 Stunden in Anspruch und kann bei größerer Übung in erheblich kürzerer Zeit erledigt werden.

Eisenbestimmungen.

Gehalt:	Gefunden:	Differenz:
0.2899	0.2895	— 0.4 mg
0.0289	0.0289	± 0.0
0.0289	0.0285	— 0.4
0.0144	0.0150	+ 0.6
0.0144	0.0150	+ 0.6
0.0144	0.0139	— 0.5

¹ Beim Verglühen des Eisenoxys wurde um den Tiegel eine CL. WINKLERsche Tonesse (zu beziehen von der Kgl. Sächs. Muldenhütte bei Freiberg i. S.) gestellt, vgl. O. BRUNCK, *Zeitschr. analyt. Chem.* **45** (1906), 80. Auf dies vortreffliche, kleine Hilfsmittel, das im analytischen Laboratorium noch nicht genügend bekannt zu sein scheint, sei besonders hingewiesen.

Nachdem sich die Methode zur Fällung verschieden großer Mengen Eisen als brauchbar erwiesen hatte, wurde Eisen aus Lösungen gefällt, die außer ihm noch Aluminium oder Nickel oder Chrom als Sulfate enthielten. Das Verhältnis der beigemengten Metalle schwankte zwischen 1 und 50 Atomen auf 1 Atom Eisen. Die Fällung wurde aus mineralaurer Lösung in gleicher Weise vorgenommen, als eben beschrieben ist; nur wurde der Niederschlag zunächst mit 2-norm. Salzsäure und dann erst mit Wasser, Ammoniaklösung, Wasser gewaschen. Bei den Eisenfällungen aus aluminiumreicher Lösung hinterließ das Filter beim Veraschen einige völlig unwägbare, weiße Flöckchen, die wahrscheinlich aus Aluminiumoxyd bestanden, aber selbst zur Identifizierung nicht ausreichten.

Eisenbestimmung in Gegenwart von Aluminium.

Eisengehalt 0.0289 g.

Verhältnis:	Gefunden:	Differenz:
Fe:Al		
1 : 1	0.0287	-0.2 mg
1 : 1	0.0287	-0.2
1 : 10	0.0293	+0.4
1 : 10	0.0287	-0.2
1 : 50	0.0292	+0.3
1 : 50	0.0288	-0.1

Eisenbestimmung in Gegenwart von Nickel.

Eisengehalt 0.0289 g.

Verhältnis:	Gefunden:	Differenz:
Fe:Ni		
1 : 1	0.0289	±0.0 mg
1 : 50	0.0287	-0.2

Eisenbestimmungen in Gegenwart von Chrom (Cr''').

Verhältnis:	Eisengehalt:	Gefunden:	Differenz:
Fe:Cr			
1 : 1	0.0292	0.0291	-0.1 mg
1 : 5	0.0303	0.0303	±0.0
1 : 5	0.0303	0.0302	-0.1
1 : 30	0.0373	0.0371	-0.2
1 : 50	0.0430	0.0428	-0.2
1 : 50	0.0430	0.0429	-0.1
1 : 50	0.0430	0.0428	-0.2

Kupferbestimmungen.

Die ersten Bestimmungen, die in derselben Weise ausgeführt wurden, als beim Eisen beschrieben ist, mißglückten. Weitere Versuche ließen die Bedingungen erkennen, unter denen gearbeitet werden muß. Bei der Fällung ist zunächst ein größerer Überschuss von Mineralsäure zu vermeiden, da er auf Kupfer-nitroso-phenylhydroxylamin lösend wirkt. Am bequemsten ist es, in essigsaurer Lösung zu fällen unter Abstumpfung event. vorhandener freier Säure mit Natriumacetat. Der zunächst fein verteilte Niederschlag setzte sich bei starkem Rühren dann rasch, d. h. nach etwa 10 Minuten, gut zu Boden; und es konnte jetzt leicht festgestellt werden, ob ein weiterer Zusatz von Reagens noch eine weitere Fällung¹ erzeugt. Da der Kupferniederschlag fast die gleiche helle Farbe wie Nitroso-phenylhydroxylamin hat, ist das Ende der Reaktion vor Absetzen des Niederschlages nicht so leicht wie bei der Eisenfällung zu erkennen. Aus mineralsaurer Lösung setzte sich der Niederschlag langsamer ab; doch war auch dann das Ende gut zu erkennen. Auf jeden Fall ist, worauf schon BAUDISCH aufmerksam machte, ein beträchtlicher Überschuss an Reagens zu empfehlen; wir verwandten etwa das Doppelte der nach dem Kupfergehalte berechneten Menge. Der Niederschlag wurde in derselben Weise wie bei der Eisenbestimmung abgesaugt, mit Wasser von Zimmertemperatur, dann zur Entfernung freien Nitroso-phenylhydroxylamins mit 1%iger Natriumcarbonatlösung und schließlich wieder mit Wasser gewaschen. Da beim Veraschen des Filters leicht Teilchen vom Niederschlage mit den Gasen mitgerissen werden, wurde ein Tiegel von etwa 40 ccm Inhalt verwandt; in ihm wurde das Filter mit Inhalt zunächst getrocknet, dann unter Bedeckung mit

Kupferbestimmungen.

Gehalt:	Gefunden:	Differenz:
	a) aus essigsaurer Lösung.	
0.3501	0.3506	+0.5 mg
0.3501	0.3497	-0.4
0.1395	0.1397	+0.2
0.1395	0.1394	-0.1
0.1395	0.1393	-0.2
0.0349	0.0350	+0.1
0.0349	0.0350	+0.1
0.0349	0.0347	-0.2

¹ Durch Essigsäure wird Nitroso-phenylhydroxylamin aus seiner Ammoniumsalzlösung nicht ausgefällt.

b) aus salzsaurer Lösung.

Gehalt:	Gefunden:	Differenz:
0.1395	0.1391	-0.4
0.1395	0.1396	+0.1

dem Tiegeldeckel verkohlt und schliesslich im offenen Tiegel verbrannt. Um das Kupfer vollständig in Cuprioxyd überzuführen, erschien es zweckmässig, etwa eine Stunde im Gebläse oder kürzere Zeit unter Überleiten von Sauerstoff zu glühen. Unter Einhalten dieser Vorschrift wurden gute Werte erhalten.

Zur Feststellung, ob sich Kupfer nach diesem Verfahren aus zink- oder cadmiumhaltiger Lösung quantitativ bestimmen lässt, wurden Versuche angestellt, bei denen auf 1 Atom Kupfer 10 Atome der anderen Metalle vorhanden waren. Zink liess sich schon in essigsaurer Lösung, Cadmium nur in mineralsaurer Lösung trennen. Der Niederschlag wurde zunächst mit schwach angesäuertem Wasser, dann mit Wasser, 1%iger Natriumcarbonatlösung und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen.

Kupferbestimmung in Gegenwart von Zink (essigsauere Lösung).

Gehalt:	Gefunden:	Differenz:
0.1395	0.1399	+0.4 mg
0.1395	0.1402	+0.7 mg

Kupferbestimmung in Gegenwart von Cadmium (salzsauere Lösung).

Gehalt:	Gefunden:	Differenz:
0.1395	0.1400	+0.5 mg
0.1395	0.1394	-0.1

Schliesslich wurde die Vorschrift von BAUDISCH für gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Eisen geprüft. Die Fällung beider Metalle zusammen gelang in schwach mineralsaurer Lösung gut; das Ende war leicht zu erkennen. Zunächst wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen. Dann wurde die Kupferverbindung mit konzentrierter Ammoniaklösung weggelöst, bis Filter und ablaufende Flüssigkeit nicht mehr dunkelblau aussahen und wieder mit Wasser gewaschen. Durch Veraschen des Filters mit Inhalt wurde das Eisen bestimmt. Das kupferhaltige Filtrat wurde durch Einengen von der Hauptmenge Ammoniak befreit, dann mit Essigsäure angesäuert und mit etwas Nitroso-phenylhydroxylaminlösung versetzt. Der Niederschlag wurde wie beschrieben verarbeitet.

Kupfer- und Eisenbestimmung.

Gehalt:		Gefunden:	Differenz:
		Eisen.	
1.	0.0578	0.0598	+ 2.0 mg
2.	0.0578	0.0599	+ 2.1
		Kupfer.	
1.	0.0697	0.0694	- 0.3
2.	0.0697	0.0694	- 0.3

Die Eisenbestimmungen dieser zwei Trennungen befriedigen weniger.

Soweit Probierverglasversuche ein Urteil zulassen, gelingt die Trennung des Eisens und Kupfers von Silber, Quecksilber, Blei und Zinn mit Nitroso-phenylhydroxylamin nicht, da diese Metalle mitgefällt werden. Für zahlreiche andere Fälle eignet sich die neue Fällungsmethode aber, wie die vorstehenden Versuche zeigen, vortrefflich, so daß ihre Anwendung bzw. weitere Versuche mit ihr bestens empfohlen werden können. Ihr Hauptwert scheint in der Möglichkeit zu liegen, Eisen bequem von Aluminium, Chrom und Schwefelsäure zu trennen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1910.

Die gravimetrische Bestimmung von freiem Brom und Chlor, gebundenem Jod und Oxydationsmitteln durch metallisches Silber.

Von

CLAUDE C. PERKINS.¹

In einer früheren Mitteilung² war ein Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von freiem Jod durch metallisches Silber im einzelnen beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit wird dasselbe Verfahren auf die Bestimmung von freiem Brom und Jod, von gebundenem Jod und indirekt auf die Bestimmung des Oxydationsvermögens gewisser Oxydationsmittel angewendet.

Das Silber, welches für dieses Verfahren am besten geeignet ist, erhält man elektrolytisch in sehr fein verteiltem Zustand, indem man es als schwarze Masse (wahrscheinlich Silberhydrid³) auf einer kleinen bewegten Kathode niederschlägt. So lange die Masse auf der Elektrode sitzt, bleibt sie vollkommen unverändert; sobald man sie aber in die Lösung abschüttelt, nimmt sie eine stumpfgraue Farbe an, der Wasserstoff entweicht, und das Silber setzt sich als feines mehlartiges Pulver zu Boden. Die Masse von Silberhydrid darf nicht an der Elektrode hängen bleiben, nachdem die Farbänderung begonnen hat, da das Silber sich sonst in krystallinischer Form abscheidet, die das Jod nicht leicht absorbiert.

Bestimmung von freiem Brom und Chlor.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Bestimmung von Brom und Chlor wurde eine bestimmte Menge der wässrigen Lösung dieser Halogene in eine Flasche mit überschüssiger salzsaurer Kaliumjodidlösung gebracht, und in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer gewogenen Silbermenge geschüttelt. Der Rückstand von Silber und

¹ Aus Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Amer. Journ. Sci. 28 (1909), 33.

³ BARTLET und RICE, Amer. Chem. Journ. 19, 49.

Silberjodid wurde in einem Goochtiiegel gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme des Silbers stellt das Gewicht des freigemachten Jods dar, und hieraus kann die Halogenmenge leicht berechnet werden. Tabelle 1 zeigt die Resultate von drei Analysen mit Brom und fünf Analysen mit Chlor, bei denen der mittlere Fehler nur 0.0002 g beträgt.

Tabelle 1.

Angew. Silber g	Angew. Halogen g	Gefundenes Jod g	Ber. Menge des Halogens g	Fehler g
a) Bestimmung von Brom.				
3.0000	0.0213	0.0336	0.0211	− 0.0002
3.0000	0.0426	0.0678	0.0427	+ 0.0001
3 0000	0.1065	0.1694	0.1067	+ 0.0002
b) Bestimmung von Chlor.				
3.0000	0.0161	0.0574	0.0160	− 0.0001
3.0000	0.0322	0.1146	0.0320	− 0.0002
3.0000	0.0322	0.1145	0.0320	− 0.0002
3.0000	0.0322	0.1141	0.0318	− 0.0004
3.0000	0.0483	0.1716	0.0479	− 0 0004

Bestimmung von Kaliumjodid.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Bestimmung von gebundenem Jod wurde eine bestimmte Menge der Jodkaliumlösung, deren Titer vorher nach der Destillationsmethode mit Schwefelsäure und Kaliumhydroarsenat¹ bestimmt war, in eine Flasche mit überschüssigem Oxydationsmittel (gewöhnlich Kaliumnitrit oder Wasserstoffperoxyd) gebracht, das Ganze mit Salzsäure angesäuert und mit

Tabelle 2.

Angew. Silber g	Angew. KJ g	Gef. Jod g	Berechn. KJ g	Fehler g
2.7803	0.1144	0.0872	0.1141	− 0.0003
3 0028	0.1346	0.1026	0.1342	− 0.0004
2.7800	0.1279	0.0978	0.1281	+ 0.0002
2.0008	0.1279	0.0974	0.1274	− 0.0005
3.0001	0.1346	0.1029	0.1346	± 0.0000

¹ GOOCH und BROWNING, *Amer. Journ. Sci.* 39 (1890), 188.

einer gewogenen Silbermenge geschüttelt. Die Zunahme des Gewichtes des Silbers zeigt die Menge des aus dem Kaliumjodid freigemachten Jods an, und hieraus kann das Kaliumjodid selbst leicht berechnet werden. Tabelle 2 enthält die Resultate von fünf Bestimmungen mit Kaliumjodid, bei denen der mittlere Fehler -0.0002 g ist, mit den Grenzen -0.0005 und $+0.0002$ g.

Bestimmungen von Oxydationsmitteln.

Das Verfahren ist auch angewendet worden auf die indirekte Bestimmung verschiedener gebräuchlicher Oxydationsmittel, um zu

Tabelle 3.

Angew. Silber g	Sauerstoff, entspr. dem Oxydations- mittel, g	Gef. Jod g	Berechn. Sauerstoff g	Fehler g
a) Bestimmung von Kaliumpermanganat.				
3.0000	0.0123	0.1956	0.0123	± 0.0000
3.0000	0.0123	0.1936	0.0122	-0.0001
3.0100	0.0123	0.1964	0.0124	$+0.0001$
3.0100	0.0123	0.1968	0.0124	$+0.0001$
4.0101	0.0185	0.2926	0.0184	-0.0001
4.0101	0.0247	0.3886	0.0245	-0.0002
b) Bestimmung von Wasserstoffperoxyd.				
3.0000	0.0202	0.3200	0.0202	± 0.0000
3.0000	0.0202	0.3214	0.0203	$+0.0001$
3.0100	0.0404	0.6427	0.0405	$+0.0001$
3.0000	0.0311	0.4937	0.0311	± 0.0000
3.0000	0.0322	0.5128	0.0323	$+0.0001$
3.0000	0.0606	0.9590	0.0604	-0.0002
c) Bestimmung von Kaliumbichromat.				
3.0000	0.0080	0.1272	0.0080	± 0.0000
3.0000	0.0160	0.2552	0.0161	$+0.0001$
3.0000	0.0201	0.3141	0.0198	-0.0003
3.0000	0.0402	0.6390	0.0403	$+0.0001$
3.0000	0.0160	0.2552	0.0161	$+0.0001$
3.0000	0.0160	0.2571	0.0162	$+0.0002$
d) Bestimmung von Ferrichlorid.				
3.0000	0.0218	0.3470	0.0219	$+0.0001$
3.0000	0.0218	0.3476	0.0219	$+0.0001$
3.0000	0.0437	0.6922	0.0436	-0.0001
3.0000	0.0218	0.3489	0.0220	$+0.0002$
3.0000	0.0262	0.4183	0.0264	$+0.0002$
3.0000	0.0218	0.3516	0.0222	$+0.0004$

zeigen, daß es für solche Substanzen, die quantitativ Jod abscheiden, anwendbar ist. Bei diesen Versuchen wurden bestimmte Mengen der Oxydationsmittel, deren Gehalt in der üblichen Weise bestimmt war, zu überschüssiger salzsaurer Kaliumjodidlösung hinzugefügt, und das Ganze mit einer gewogenen Silbermenge in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Der Oxydationswert wird dann aus der Gewichtszunahme des Silbers berechnet, welche die Menge des frei gemachten Jods darstellt. Tabelle 3 enthält die Resultate der Bestimmungen von Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxyd, Kaliumdichromat und Ferrichlorid, bei denen allen der Fehler innerhalb der Fehler des Versuches liegen.

Die erhaltenen Ergebnisse rechtfertigen die Annahme, daß metallisches Silber angewendet werden kann für die Bestimmung von freiem Brom und Chlor, von gebundenem Jod, sowie für die Messung des Oxydationsvermögens solcher Reagenzien, die bei der Reaktion mit Jodkalium quantitativ Jod abscheiden.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1910.

Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emailledarstellung.

Bemerkung zu der Arbeit von LUDWIG WEISS und RICHARD LEHMANN:¹
„Untersuchungen über natürliches Zirkonoxyd“.

Von

HILLRINGHAUS und HEILMANN.

Im Kapitel IX ihrer Abhandlung verbreiten sich die Autoren über die Verwendungsmöglichkeiten von Zirkonoxyd. Während bei sämtlichen übrigen Anwendungsgebieten die Patentliteratur berücksichtigt wurde, ist dies bei der Emailleindustrie wohl versehentlich unterblieben. Es wird nur erwähnt, daß Zirkonoxyd auch als Trübungsmittel und Ersatz des teuren Zinnoxysds gebraucht werde und ein Email von hohem Glanz und hoher Säurebeständigkeit ergebe. Um nicht die Ansicht aufkommen zu lassen, daß die Benutzung von Zirkonoxyd als Trübungsmittel und Ersatz von Zinnoxyd ein freies Verfahren darstellt, sei hier auf die Patente hingewiesen, die der unterzeichneten Firma Chemische Fabrik Güstrow in verschiedenen Kulturländern, wie Deutschland, England usw. erteilt worden sind. Das deutsche Reichspatent, das unter Nr. 189364, Kl. 32b, Gruppe II, eingetragen ist, enthält folgenden Anspruch: „Verfahren zur Herstellung getrübler Gläser und Emailen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Zirkonoxyd und zirkonoxydhaltigen Stoffen als Trübungsmittel“.

¹ *Z. anorg. Chem.* **65** (1910), 218—227.

Güstrow, Laboratorium der Chemischen Fabrik Güstrow, 30. März 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1910.

Über Thalloselenat, $(\text{Ti}_2\text{SeO}_4)$.

Von

R. TH. GLAUSER.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Verfahren stellen dieses Salz durch Lösen des Thallocarbonats oder des Thalliummetalls in Selen-säure dar.

Ausgehend von der vielfach hervortretenden Analogie des einwertigen Thalliums mit den Alkalimetallen habe ich zur Herstellung von Thalloselenat überschüssiges Thallonitrat mit Selen erhitzt. Die Reaktion tritt beim Schmelzen des Thallonitrats ein, sie ist ziemlich lebhaft.

Es stellte sich in der Folge heraus, dafs, um eine teilweise Zersetzung des in der Tat sich bildenden Thalloselenats zu vermeiden, nicht zu hoch erhitzt werden soll.

Durch Auflösen der erstarrten Schmelze in der dazu nötigen Menge siedenden Wassers, es braucht bedeutend mehr als bei Thallonitrat, und Abkühlenlassen der filtrierten klaren Lösung erhielt ich schöne Krystallnadeln, die sich bei der Prüfung und Analyse als Thalloselenat erwiesen.

Das Gewichtsverhältnis der zur Schmelze verwendeten Mengen TiNO_3 und Se wurde passend 10:1 gefunden.

Wird mehr Selen genommen, so befindet sich in der Schmelze neben Selenat auch Selenit.

Quantitativ bedeutend bessere Resultate habe ich erhalten, als statt Se direkt SeO_2 mit TiNO_3 geschmolzen wurde. Es konnten dabei die theoretischen Mischungsverhältnisse eingehalten werden. Die Reaktion ist wieder ziemlich lebhaft.

Durch Lösen der erstarrten Schmelze in heifsem Wasser und Auskrystallisieren beim Erkalten event. durch Umkrystallisieren erhielt ich bis zu 90% der theoretischen Ausbeute an sehr reinem Ti_2SeO_4 .

Schöne Krystallnadeln. 100 Teile destilliertes Wasser lösen bei 20° 2.8, bei 80° 8.5 Teile davon. Unlöslich in Alkohol.

Schmilzt nach teilweisem Zerknistern oberhalb 400° zu einer schwefelgelben klaren Flüssigkeit. Wird nicht hoch über den Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es wieder weiß; doch sind nachher schon Spuren von Selenit nachweisbar.

Wird intensiver und länger erhitzt, so geht es unter Sauerstoffabgabe ganz in Selenit über, welches letzteres sich bei Rotglut teilweise unzersetzt verflüchtigt.

Wien, Privatlaboratorium des Verfassers, den 20. März 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1910.

Register für die Bände 64—66.

Autorenregister.

- Archibald, E. H.** 66, 169. Das Atomgewicht des Platins.
- Atomgewichtskommission, internationale,** 65, 113. Bericht für 1909.
- Baxter, Gregory Paul** 66, 97. Revision des Atomgewichtes von Phosphor (mit G. Jones).
- 66, 418. Die Vakuumkorrektur für das scheinbare Gewicht eines Salzes (m. Th. W. Richards).
- Bemmelen, J. M. van** 66, 322. Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikatgesteine in der Erdrinde.
- Biltz, Heinrich** 66, 426. Die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitroso-phenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse (m. O. Hödtke).
- Biltz, Wilhelm** 64, 215. Nachtrag zu der Mitteilung über Vorkommen von Ammoniak und Nitrat in den Kalisalzlagern.
- 64, 226. Die Zustandsdiagramme von Zinn mit Schwefel, Selen und Tellur (m. W. Mecklenburg).
- 64, 236. Über das Vorkommen v. Kupfer i. d. Stafsfurter Kalisalzlagern (m. E. Marcus).
- Bleyer, Benno** 64, 217. Über die Darst. v. Vanadin u. anderen Metallen n. d. Thermitverfahren (m. W. Prandtl).
- 65, 152. Über das Atomgewicht des Vanadins I (m. W. Prandtl).
- Bornemann, Ferd.** 65, 429. Das Osmium, seine analytische Bestimmung, seine Oxyde und seine Chloride (m. O. Ruff).
- Bosworth, Rowland S.** 64, 189. Jodometrische Bestimmung von Silber, basiert auf d. Reduktionswirkung von Kaliumarsenit.
- Brand, Max** 64, 258. Über Lithiummolybdate (m. F. Ephraim).
- 65, 233. Über einige Phosphormolybdate des Lithiums (m. F. Ephraim).
- Browning, Philip E.** 64, 104. Quantitative Fällg. von Tellurdioxyd u. Anwendg. auf d. Trenng. d. Tellurs von Selen (m. W. R. Flint).
- 64, 112. Komplexität des Tellurs (m. W. R. Flint).
- 64, 302. Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden (mit E. J. Roberts).
- Bruner, L.** 65, 136. Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstofffällung der Metalle (m. I. Zawadzki).
- Bruni, G.** 64, 193. Bildung u. Zersetzung von Mischkrystallen zwischen Alkalinitraten und Nitriten (m. D. Meneghini).
- Calcagni, G.** 65, 1. Polyphosphate (m. N. Parravano).
- D'Ans, J.** 65, 228. Zur Kenntnis der sauren Sulfate V. Löslichkeit von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure-Wassergemischen.
- 65, 231. Zur Kenntnis d. sauren Sulfate VI; Löslichkeitsisotherme d. Thalliumsulfate in Schwefelsäure-Wassergemischen.
- Doerincel, Fr.** 66, 20. Messungen von Koagulationswärmen kolloidaler Lösungen.
- Engelhardt, Theodor** 65, 38. Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums (m. L. Weiss).

- Ephraim, Fritz 64, 258. Über Lithiummolybdate (m. M. Brand).
 — 64, 263. Über Rubidium- und Cäsiummolybdänate (m. H. Herschfinkel).
 — 65, 233. Über einige Phosphormolybdate des Lithiums (m. M. Brand).
 — 65, 237. Über einige Phosphor- und Arsenmolybdate des Rubidiums u. Cäsiums (m. H. Herschfinkel).
 — 66, 53. Über Arsenigmolybdate (m. H. Feidel).
 Feidel, Hermann 66, 53. Über Arsenigmolybdate (m. F. Ephraim).
 Fischer, H. W. 66, 37. Positives Eisenoxydhydrat.
 Flint, William R. 64, 104. Quantitative Fällg. v. Tellurdioxyd u. Anwendg. auf d. Trenng. d. Tellurs v. Selen (mit Ph. E. Browning).
 — 64, 112. Komplexität des Tellurs (m. Ph. E. Browning).
 Francis, Arthur Gordon 66, 400. Das Atomgewicht des Strontiums (m. E. Thorpe).
 Garfunkel, A. 65, 166. Die Cyanide des Molybdäns (m. A. Rosenheim und F. Kohn).
 Gates, F. L. 64, 273. Elektrolytische Zersetzung v. Chlorwasserstoffsäure (m. F. A. Gooch).
 Ghosh, Atul Chandra 64, 184. Zersetzung von Ammoniumplatinchlorid und Ammoniumplatinbromid durch Hitze (m. P. Ch. Rây).
 Glauser, R. Th. 66, 437. Über Thallo-selenat.
 Gooch, F. A. 64, 273. Elektrolytische Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure (m. F. L. Gates).
 — 64, 287. Elektrolytische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode (m. H. L. Read).
 Gröger, Max 66, 7. Über leicht lösliche Schwermetallsalze der Dichromsäure.
 Gussmann, Ernst 66, 157. Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid, sowie über die basische Fällung (m. R. F. Weinland).
 Guye, Philippe A. 64, 1. Atomgewichtsbestimmungen.
 Heilmann 66, 436. Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emaillendarstellung (m. Hillringhaus).
 Henrich, Ferdinand 65, 117. Die Radioaktivität des Wassers der Thermalquellen von Wiesbaden.
 Herschfinkel, Heinrich 64, 263. Über Rubidium- und Cäsiummolybdate (m. F. Ephraim).
 — 65, 237. Über einige Phosphor- u. Arsenmolybdate des Rubidiums u. Cäsiums (mit F. Ephraim).
 Herz, W. 65, 341. Ein Beispiel von Löslichkeitsbeeinflussung (Bernsteinsäure u. Alkalihalogenide).
 — 66, 93. Gegenseitige Löslichkeitserhöhung.
 — 66, 358. Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Chloride.
 Heusler, Fr. 65, 110. Mangan-Aluminium-Kupfer (m. F. Richarz).
 Hillringhaus, 66, 436. Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emaillendarstellung (m. Heilmann).
 Hüdtker, Otto 66, 426. Die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitroso-phenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse (m. Heinrich Biltz).
 Hönigschmidt, O. 66, 414. Bemerkungen zu Kolbs Untersuchungen über Calciumsilicide.
 Hoffmann, I. 66, 361. Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff- und Chlorstrom und über den mutmaßlichen chemischen Charakter der Boride.
 Jones, Grinnell 66, 97. Revision des Atomgewichtes von Phosphor (m. G. P. Baxter).
 Kaiser, Hans 65, 345. Über metallisches Titan (m. L. Weiss).
 Koelsch, H. 66, 288. Studien über das Indium II (m. A. Thiel).
 Kohn, Franz 65, 166. Die Cyanide des Molybdäns (m. A. Rosenheim u. A. Garfunkel).
 — 66, 1. Zur Kenntnis des sogen. Molybdändichlorids (m. A. Rosenheim).
 Kolb, A. 64, 342. Über Calciumsilicide und deren Aufnahmefähigkeit für Stickstoff.
 Konstantinow, N. 66, 209. Die Phosphide des Eisens.

- Koref, F.** 66, 73. Das Gleichgewicht bei der Schwefelkohlenstoffbildung.
- Krumbhaar, Wilhelm** 64, 37. Silbersalze und phosphorige Säure (mit A. Sieverts).
- Kruyt, H. R.** 64, 305. Dynamische Allotropie des Selens.
- Kurnakow, N.** 64, 149. Elektrische Leitfähigkeit und FlieBdruck isomorpher Gemische des Bleis mit Indium und Thallium (m. S. Zemečzužny).
- Landecker, Max** 64, 65. Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren (m. L. Weiss).
- Lehmann, Richard** 65, 178. Untersuchungen über natürliches Zirkondioxyd (m. L. Weiss).
- Le Pla, Margaret** 65, 10. Elektrode zur Messung der Konzentration der CO_3^{--} -Ionen und der Zustand des Silbercarbonats in Lösung (m. J. F. Spencer).
- Lutz, O.** 64, 298. Über d. Nachweis v. Arsensäure neben arseniger Säure mittels Magnesiummixture (m. R. Swinne).
- Marcus, E.** 64, 236. Über das Vorkommen v. Kupfer i. d. Stafsfurter Kalisalzlagern (m. W. Biltz).
- Marino, L.** 65, 25. Zur Kenntnis der peroxydierten Verbindungen.
— 65, 32. Volumetrische Bestimmung der selenigen Säure mittels Permanganat in alkalischer Lösung.
- Martin, A.** 65, 279. Über das Wolframmetall (m. L. Weiss).
- Mecklenburg, Werner** 64, 226. Die Zustandsdiagramme von Zinn mit Schwefel, Selen u. Tellur (m. W. Biltz).
— 64, 368. Zur Isomerie der Zinnsäuren. I. Mitteilung.
- Meneghini, D.** 64, 193. Bildung u. Zersetzung v. Mischkrystallen zwischen Alkalinitraten u. -Nitriten (m. G. Bruni).
- Moser, L.** 64, 200. Über das vermeintliche Kupferquadrantoxyd.
- Neumann, Eugen** 65, 248. Darstellung u. Untersuchung regulinischen Zirkoniums (m. L. Weiss).
- Parravano, N.** 65, 1. Polyphosphate (m. G. Calcagni).
- Perkins, Claude C.** 66, 432. Gravimetrische Bestimmung von freiem Brom und Chlor, gebundenem Jod und Oxydationsmitteln durch metallisches Silber.
- Pinsker, Jacob** 64, 327. Über die Best. d. Unterphosphorsäure, phosphorigen und unterphosphorigen Säure nebeneinander und neben Phosphorsäure (m. A. Rosenheim).
- Pollitzer, F.** 64, 121. Gleichgewicht der Reaktion $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} \rightleftharpoons 2\text{HJ} + \text{S}$ und die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs.
- Prandtl, Wilhelm** 64, 217. Über die Darstellung von Vanadin und anderen Metallen nach dem Thermitverfahren (m. B. Bleyer).
— 65, 152. Über das Atomgewicht des Vanadins I (m. B. Bleyer).
- Rambach, F.** 65, 403. Schmelzen der Alkalichloride (m. S. Zemečzužny).
- Rây, Prafulla Chandra** 64, 184. Zersetzung von Ammoniumplatinchlorid und Ammoniumplatinbromid d. Hitze (m. A. Ch. Ghosh).
- Read, H. L.** 64, 287. Elektrolytische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode (m. F. A. Gooch).
- Richards, Theodore W.** 66, 229. Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor (m. H. H. Willard).
— 66, 418. Die Vakuumkorrektur für das scheinbare Gewicht eines Salzes (m. G. P. Baxter).
- Richarz, F.** 65, 110. Mangan-Aluminium-Kupfer (m. Fr. Heusler).
- Riegel, Emil Raymond** 65, 16. Quantitative Bestimmung von Antimon nach der Methode von Gutzeit (m. Ch. R. Sanger).
- Roberts, Edwin J.** 64, 302. Ersatz des Chlors durch Brom und Jod bei der Trennung des Cers von den anderen Ceriterden (m. Ph. E. Browning).
- Rohland, Paul** 65, 105. Neue Darstellung der zweiten anhydriichen Modifikation des Calciumsulfats.
— 65, 108. Die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens III.
— 66, 206. Hydrosulfate und Sulfate des Bariums und Calciums.

- Rosenheim, Arthur 64, 327. Über die Best. d. Unterphosphorsäure, phosphorigen und unterphosphorigen Säure nebeneinander und neben Phosphorsäure (m. J. Pinsker).
- 65, 166. Die Cyanide des Molybdäns (m. A. Garfunkel u. F. Kohn).
- 66, 1. Zur Kenntnis des sogen. Molybdändichlorids (m. F. Kohn).
- 66, 95. Die Cyanide d. Molybdäns (Berichtigung).
- Ruff, Otto 65, 429. Das Osmium, seine analytische Bestimmung, seine Oxyde u. seine Chloride (m. Ferd. Bornemann).
- Ruppin, Ernst 66, 122. Die Alkalinität des Meerwassers.
- Sanger, Charles Robert 65, 16. Quantitative Bestimmung von Antimon nach der Methode von Gutzeit (m. E. R. Riegel).
- Schepelew, J. 64, 245. Phosphorverbindungen des Kobalts (m. S. Žemčuzny).
- Sieverts, Adolf 64, 29. Über Reduktionsreaktionen m. phosphoriger und unterphosphoriger Säure.
- Spencer, J. F. 65, 10. Elektrode zur Messung der Konzentration der CO_3^{--} -Ionen u. der Zustand des Silbercarbonats in Lösung (m. M. Le Pla).
- Stimmelmayer, A. 65, 323. Über das Wolframmetall (m. L. Weiss).
- Swinne, R. 64, 298. Über d. Nachweis v. Arsensäure neben arseniger Säure mittels Magnesiummixtur (m. O. Lutz).
- Tammann, G. 64, 225. Darst. d. Vanadins a. aluminothermischem Wege (m. R. Vogel).
- Thiel, A. 66, 288. Studien über das Indium II (m. H. Koelsch).
- Thorpe, Edward 66, 400. Das Atomgewicht des Strontiums (m. A. G. Francis).
- Tschermak, G. 66, 199. Tensionen und Entwässerungsgeschwindigkeiten pulveriger Kieselsäure.
- Urasow, G. G. 64, 375. Auride des Magnesiums.
- Vogel, R. 64, 225. Darst. d. Vanadins auf aluminothermischem Wege (m. G. Tammann).
- Wahl, W. 66, 60. Kobalt-Goldlegierungen.
- Weinland, R. F. 66, 157. Über Ferriacetate und über die Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid sowie über die basische Fällung (m. E. Gussmann).
- Weiss, Ludwig 64, 65. Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren (m. M. Landecker).
- 65, 38. Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums (m. Th. Engelhardt).
- 65, 178. Untersuchungen über natürliches Zirkondioxyd (m. R. Lehmann).
- 65, 248. Darstellung und Untersuchung regulinischen Zirkoniums (m. E. Neumann).
- 65, 279. Über das Wolframmetall (m. A. Martin u. A. Stimmelmayer).
- 65, 345. Über metallisches Titan (m. H. Kaiser).
- Wenzel, F. 64, 119. Zur Spaltung des Ytterbiums.
- Willard, Hobart Hurd 66, 229. Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor (m. Th. W. Richards).
- Zawadzki, J. 65, 136. Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstofffällung der Metalle (m. L. Bruner).
- Žemčuzny, S. 64, 149. Elektrische Leitfähigkeit und Fliefsdruck isomorpher Gemische des Bleis mit Indium und Thallium (m. N. Kurnakow).
- 64, 245. Phosphorverbindungen des Kobalts (m. J. Schepelew).
- 65, 403. Schmelzen der Alkalichloride (m. F. Rambach).

Sachregister.

A.

- Abkühlungslinie** v. Eisen-Phosphorschmelzen. N. Konstantinow 66, 209.
 — v. Gold-Magnesiumlegg. G. G. Urasow 64, 375.
 — v. Kobalt u. s. Legg. m. Gold. W. Wahl 66, 60.
6-Aceto-3-Eisensalze (Fe^{III}). R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 157; s. Eisenacetate (Fe^{III}).
Adsorption v. Gasen durch Salze. Th. W. Richards, G. P. Baxter 66, 418.
 — v. Kupfersulfat (Cu^{II})-Lsgg. durch Tone. W. Biltz, E. Marcus 64, 243.
 — durch Tone (Hydroxyde von Si, Al, Fe, Ti). P. Rohland 65, 108.
Alkalinität v. Meerwasser, Best. E. Ruppin 66, 122.
Allotropie v. Selen. H. R. Kruyt 64, 305; s. auch Isomerie.
Aluminium, Anw. z. Darst. v. Vanadium. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 217.
 — Anw. z. Darst. v. Vanadium. R. Vogel, G. Tammann 64, 225.
 — Trenng. v. Eisen m. Nitrosophenylhydroxylamin. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.
3-Aluminium-2-Titan. Darst., Dichte, Verbrennungswärme. L. Weiss, H. Kaiser 65, 385.
Aluminothermie. Darst. v. Vanadium. R. Vogel, G. Tammann 64, 225.
 — Darst. v. Vanadium durch ein Gemisch v. Calcium m. Aluminium. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 217.
Ammoniak. Vorkommen in Kalisalzlagern. W. Biltz 64, 215.
Ammoniumchlorid. Adsorptionsvermögen f. Luft. Th. W. Richards, G. P. Baxter 66, 423.
 — Reindarst. E. H. Archibald 66, 174.
Ammoniumsalze. Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny 64, 172.
Ammoniumsulfat. Lösl. in Schwefelsäure-W.-Gem. J. D'Ans 65, 228.
Ammonium-1-Hydro-1-sulfat. Gleichgew. m. Schwefelsäure-W.-Gem. J. D'Ans 65, 228.
3-Ammonium-1-Hydro-2-sulfat. Gleichgew. m. Schwefelsäure-W.-Gem. J. D'Ans 65, 228.
Analyse. Antimon, Best. n. Gutzeit. Ch. R. Sanger, E. R. Riegel 65, 16.
 — Arsensäure (As^{V}), Nachw. durch Magnesiamischung neben arseniger Säure (As^{III}). O. Lutz, R. Swinne 64, 298.
 — Eisen, Best. durch Nitroso-phenylhydroxylamin u. Trenng. v. Cr, Al, Ni. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.
 — Erdsäuren, Best. L. Weiss, M. Landecker 64, 65.
 — v. Erdsäure-mineralen. L. Weiss, M. Landecker 64, 94.
 — v. Gasen z. Atomgew.-Best. Ph. A. Guye 64, 1.
 — Halogene, Best. durch Silbermetall. C. C. Perkins 66, 432.
 — Indium, Best. als In_2O_3 . A. Thiel, H. Koelsch 66, 288.
 — Kupfer, Best. durch Nitrosophenylhydroxylamin u. Trenng. v. Zn u. Cd. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.
 — Kupfer, Best., kolorimetrisch. W. Biltz, E. Marcus 64, 238.
 — Kupfer, Best. durch *Hypo*-phosphorige S. A. Sieverts 64, 48.
 — Niobsäure, Nachw. L. Weiss, M. Landecker 64, 98.
 — Niobsäure, Trenng. v. Titan. L. Weiss, M. Landecker 64, 75.
 — Osmium, Best. als Metall. O. Ruff, F. Bornemann 65, 434.
 — Oxydationsmittel, Best. durch Silbermetall. C. C. Perkins 66, 432.
 — Phosphorige u. *Hypo*-phosphorige S., Best. nebeneinander. A. Sieverts 64, 30.
 — *Hypo*-Phosphorsäure, Phosphorige u. *Hypo*-phosphorige Säure, Best. nebeneinander u. neben Phosphorsäure. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 327.
 — Selen, Trenng. v. Tellur. Ph. E. Browning, W. R. Flint 64, 104.
 — v. Silicium. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 48.
 — v. Silicium, technischem. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 99.

- Analyse v. Siliciumnitriden.** L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 66.
- Stickstoff, Best. in Siliciumnitriden. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 66.
 - v. Tantaliten. L. Weiss, M. Landecker 64, 96.
 - Tantalsäure. Trenng. v. Titan. L. Weiss, M. Landecker 64, 75.
 - Tellur, Best. als Dioxyd u. Trenng. v. Selen. Ph. E. Browning, W. R. Flint 64, 104.
 - Titan. Best. u. Trenng. v. Aluminium, Eisen, Silicium. L. Weiss, H. Kaiser 65, 361.
 - Titansäure, Trenng. v. Niobsäure u. Tantalsäure. L. Weiss, M. Landecker 64, 75.
 - v. Vanadiummetall. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 218.
 - v. Vanadium-oxy-3-chlorid z. Atomgew.-Best. d. Vanadiums. W. Prandtl, B. Bleyer 65, 158.
 - v. Wolframit. L. Weiss, A. Martin 65, 286.
 - v. Zirkoniummetall. L. Weiss, E. Neumann 65, 275.
 - v. Zirkonium-2-oxyd, natürlichem. L. Weiss 65, 189; s. auch Mafs-analyse u. Elektroanalyse.
- Antimon.** Best. n. Gutzeit. Ch. R. Sanger, E. R. Riegel 65, 16.
- Apparat z. Best. v. Gasdichten.** Ph. A. Guye 64, 7.
- z. Best. v. Wärmetönungen, s. Calorimeter.
 - z. Elektrolyse v. Salzsäure. F. A. Gooch, F. L. Gates 64, 278.
 - Gebläse, magnetisches. Anw. z. Darst. v. regulinischem Wolfram. L. Weiss, A. Stimmelmayer 65, 326.
 - z. Heizen durch Elektrizität. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 242.
 - Tiegelersatz f. Thermitverfahren. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 221.
 - Vakuumofen z. Darstellung geschmolzener Metalle. L. Weiss, E. Neumann 65, 263.
- Arsen.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
- Arsenat (As^{v}) des Cäsiums.** F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 247.
- Arsenige Säure (As^{III}).** Verh. gegen Magnesiamischung. O. Lutz, R. Swinne 64, 298; s. auch 2-Arsen-3-oxyd.
- Arsenigmolybdänate,** s. Molybdänsäurearsenite.
- Arsenmolybdänate,** s. Molybdänsäurearsenate.
- 2-Arsen-3-oxyd (As^{III}).** Verbb. m. Molybdänaten. F. Ephraim, H. Feidel 66, 53.
- Arsensäure (As^{v}).** Nachw. durch Magnesiamischung neben Arseniger Säure (As^{III}). O. Lutz, R. Swinne 64, 298.
- Atomgewicht v. Arsen.** Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
- Best. a. Gasdichten, Tabellen. Ph. A. Guye 64, 1.
 - v. Chlor. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 113.
 - v. Chlor, Neubest. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
 - v. Chrom. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 - v. Jod. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 - v. Kohlenstoff. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 113.
 - v. Krypton. Internationale Atomgew. Kommiss. 65, 115.
 - v. Lithium, Neubest. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
 - v. Palladium. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 115.
 - v. Phosphor. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 - v. Phosphor. G. P. Baxter, G. Jones 66, 97.
 - v. Platin, Neubest. E. H. Archibald 66, 169.
 - v. Quecksilber. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 - v. Silber. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 - v. Silber, Neubest. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
 - v. Stickstoff. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 113.
 - v. Strontium, Neubest. E. Thorpe, A. G. Francis 66, 400.
 - v. Tellur. Ph. E. Browning, W. R. Flint 64, 112.
 - v. Tellur. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 - v. Vanadium. Best. durch Fällung d. Chlors i. Vanadium-oxy-3-chlorid (V^{v}). W. Prandtl, B. Bleyer 65, 162.
 - v. Xenon. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 115.
- Atomgewichtstabelle d. Internat. Atomgew.-Kommiss. für 1910** 65, 116.

Ausdehnungskoeffizient v. Zirkonium-2-oxyd, geschmolzen. L. Weiss 65, 217.

B.

Baddeleyit; s. Minerale.

Barium-2-Hydro-2-sulfat. P. Rohland 66, 206.

Bariumwolframat. Schmelzelektrolyse. L. Weiss, A. Martin 65, 314.

Bernsteinsäure. Lösl. i. Alkalihalogenidlsgg. u. Einfl. auf Lösl. v. NaCl. W. Herz 65, 341.

Bildungstemperatur v. Siliciumnitrid. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 53.

Bildungswärme; s. Wärmetönung d. Bldg.

Blei. Legg. m. Indium u. Thallium, Leitverm. elektr., Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny 64, 149.

Bleisulfid. Gleichgew. m. Säuren; Löslichkeitsprod. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 144.

Bor. Legg. m. Eisen u. Mangan. Analyse. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.

Bor-3-chlorid. Bild. b. Einwk. v. Chlor a. Legg. v. Bor m. Eisen u. Mangan. Komplexe Verbb. m. Eisenchlorid ($\text{Fe}^{\text{II}}, \text{III}$) u. Manganchlorid. J. Hoffmann. 66, 384.

Bor-Eisen. Analyse. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.

Boride d. Eisens u. Mangans. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.

Bor-Mangan. Analyse. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.

Borsäure. Lösl. in Oxalsäurelsgg. W. Herz 66, 93.

— Löslichkeitsbeeinflussg. durch Chloride (RbCl , KCl , NaCl , LiCl , HCl). W. Herz 66, 358.

2-Bor-3-sulfid. Darst. durch Einwrk. v. Schwefelwasserstoff a. Legg. v. Bor m. Eisen u. Mangan. J. Hoffmann 66, 361; s. a. Sulfo-meta-Borsäure.

Brom. Best. v. freiem — durch Silbermetall. C. C. Perkins 66, 432.

Bromwasserstoff. Reindarst. G. P. Baxter, G. Jones 66, 101.

C.

Cadmium. Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny 64, 174.

— Trenng. v. Kupfer m. Nitrosophenylhydroxylamin. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.

Cadmium-2chromat-1-Hydrat. M. Gröger 66, 11.

Cadmium-3chromat-1-Hydrat. M. Gröger 66, 12.

Cadmiumsulfid. Gleichgew. m. Säuren, Löslichkeitsprod. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 114.

Cäsium-5-Hydro-2-arsenat. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 247.

Cäsiumchlorid. Smp., Erstarrungslin. d. Gemische m. RbCl , KCl , NaCl . S. Žemčuzny, F. Rambach 65, 403.

Cäsiummolybdänate. $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 16 \text{MoO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{Cs}_2\text{O} \cdot 5 \text{MoO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $3 \text{Cs}_2\text{O} \cdot 10 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 64, 270.

Cäsiummolybdänsäurearsenate. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 246.

Cäsiummolybdänsäurephosphate. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 240.

Calcium. Verw. z. alaminothermischen Darst. v. Vanadium. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 217.

Calciumcarbonat. Verh. i. Meerwasser. E. Ruppin 66, 122.

Calcium-Silicium. O. Hönigschmidt 66, 414.

— Verbb. m. Stickstoff. A. Kolb 64, 358.

— $\text{Ca}_6\text{Si}_{10}$. Darst., Eigensch., Verh. gegen Stickstoff. A. Kolb 64, 343.

— $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}$. Darst., Eigensch., Verh. gegen Stickstoff. A. Kolb 64, 348.

Calciumsulfat. Zweite anhydrische Mod. P. Rohland 65, 105.

Calcium-2-Hydro-2-sulfat. P. Rohland 66, 206.

Calciumwolframat. Redukt. durch Aluminium. L. Weiss, A. Martin 65, 314.

- Calorimeter.** Fr. Doerinckel 66, 20.
- Carbonationen.** Mess. ihrer Konz. m. Silbercarbonatelektrode. I. F. Spencer, M. Le Pla 65, 10.
- Cer.** Trenng. v. d. anderen Ceriterden durch Brom u. Jod. Ph. E. Browning, Edwin J. Roberts 64, 302.
- Chabasit.** Dampfdruck u. Entwässerungsgeschw. d. Kieselsäure aus —. G. Tschermak 66, 201.
- Chlor.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 113.
 — Atomgew., Neubest. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
 — Best. v. freiem — durch Silbermetall. C. C. Perkins 66, 432.
 — Best., elektrolyt. m. Silberanode. F. A. Gooch, H. L. Read 64, 287.
 — Einwrk. a. Legg. v. Bor m. Eisen u. Mangan. J. Hoffmann 66, 379.
- Per-Chlorate.** Anwendg. z. Atomgew.-Bestst. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 233.
- Chloride** d. Alkalimetalle; Erstarrungslin. d. Gemische. S. Žemčuzny, F. Rambach 65, 403.
 — Einfl. a. d. Lösl. v. Borsäure. W. Herz 66, 358.
- Per-Chlorsäure.** Reindarst. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 244.
- Chlorwasserstoffsäure.** Elektrolyse, F. A. Gooch, F. L. Gates 64, 273.
 — Einfl. a. Lösl. v. Borsäure. W. Herz 66, 358.
- Chrom.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 — Trenng. v. Eisen m. Nitrosophenylhydroxylamin. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.
- Chromat.** Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd i. Lösg. L. Marino 65, 25.
- Chromsäure** (Cr^{VI}). Reakt. m. Wasserstoff-per-oxyd. L. Marino 65, 29.
- 2 Chromsäure.** Schwermetallsalze, lösliche. M. Gröger 66, 7.
- 3 Chromsäure.** Schmermetallsalze. M. Gröger. 66, 10.
- 4 Chromsäure.** Kupfersalz (Cu^{II}). M. Gröger 66, 14.
- Colorimetrie** v. Antimon n. Gutzeit. Ch. R. Sanger, E. R. Riegel 65, 16.
 — v. Kupfer. W. Biltz, E. Marcus 64, 238.
 — v. Titan. L. Weiss, H. Kaiser 65, 367.
- Cyanide** d. Molybdäns. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 166; s. a. Molybdäncyanide.

D.

- Dampfdichte** v. Vanadium-oxy-3-chlorid (V^{V}). W. Prandtl, B. Bleyer 65, 156.
- Dampfdruck** v. Kieselsäuren. G. Tschermak 66, 199.
- Dichte** v. 3-Aluminium-2-Titan. L. Weiss, H. Kaiser 65, 386.
 — v. Gasen, Best.-Meth., Daten. Ph. A. Guye 64, 7.
 — v. Platinchlorwasserstoff s. Salzen. E. H. Archibald 66, 191.
 — v. Selen in verschiedenen Modifikationen. H. R. Kruyt 64, 305.
 — v. Silberphosphat. G. P. Baxter, G. Jones 66, 117.
 — v. Silicium, kryst. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 49.
 — v. Siliciumnitriden. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 88.
 — v. Strontiumsalzen. E. Thorpe, A. G. Francis 66, 403.
 — v. Titan, amorphem. L. Weiss, H. Kaiser 65, 375.
 — v. Titan, geschmolzen. L. Weiss, H. Kaiser 65, 397.
 — v. Vanadium-oxy-3-chlorid (V^{V}). W. Prandtl, B. Bleyer 65, 156.
 — v. Wolfram, regulinisch. L. Weiss, A. Stimmelmayer 65, 335.
 — v. Zirkonium, geschmolzen. L. Weiss, E. Neumann 65, 266.
 — v. Zirkonium-2-oxyd, natürlich u. Zirkon. L. Weiss 65, 208.
- Dichromsäure**, s. 2 Chromsäure.
- Dissoziation** v. Schwefelwasserstoff. F. Pollitzer 64, 121.
- Dissoziationstheorie.** Anwdg. a. Alkalität d. Meerwassers. E. Rüppin 66, 140.

E.

- Eisen.** Best. durch Nitrosophenylhydroxylamin u. Trenng. v. Cr, Al, Ni. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.
- Eisen-3-acetat** (Fe^{III}). Nichtexistenz. R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 159.

- Eisen-3-acetat**, basisches. Bild. a. Lösgg. v. Eisensalzen (Fe^{III}) u. Natriumacetat. Zusammensetzg. R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 161.
- 3-Eisen-1-hydroxo-8-acetat** (Fe^{III}). R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 107.
- 3-Eisen-2-hydroxo-7-acetat-1-Hydrat** (Fe^{III}). Bild. in Lösgg. v. Eisensalzen m. Natriumacetat. Platinchloridsalz (Pt^{IV}) d. Verb. R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 163.
- 3-Eisen-6-acetobase** (Fe^{III}). Komplexsalze. R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 157.
- Eisen-Bor**. Analyse. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.
- Eisen-3-chlorid**. Best., gravimetr. durch Silbermetall. C. C. Perkins 66, 432.
- Komplexe Verbb. m. Bor-3-chlorid. J. Hoffmann 66, 385.
- Eisenhydroxyd**. Positives Kolloid; Entwässerg., Bezz. z. Eisenmineralien. H. W. Fischer 66, 37.
- Eisen-4-Kalium-6-cyanid** (Fe^{II}). Fällg. durch Zinnsäure (Sn^{IV}). W. Mecklenburg 64, 371.
- Eisenoxyd**, Hydrogel; Koagulationswärme. Fr. Doerinckel 66, 20.
- 2-Eisen-1-phosphid**. Gleichgew. het. m. Schmelzen. N. Konstantinow 66, 209.
- 3-Eisen-1-phosphid**. Gleichgew. het. m. Schmelzen. N. Konstantinow 66, 209.
- Eisen-Platin** (i. Doppelsalzen), s. Platin-Eisen.
- Eisensalze** (Fe^{III}). Verb. g. *Hypo*-Phosphite. A. Sieverts 64, 61.
- Eisensulfid** (Fe^{II}). Gleichgew. m. Säuren, Löslichkeitsprod. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 143.
- Elektroanalyse**. Best. v. Chlor m. Silberanode. F. A. Gooch, H. L. Read 64, 287.
- Elektrode** v. Silbercarbonat z. Mess. v. CO_3^{--} -Konz. J. F. Spencer, M. Le Pla 65, 10.
- Elektrolyse** v. Bariumwolframat, geschmolzen. L. Weiss, A. Martin 65, 314.
- v. Chlorwasserstoffs. F. A. Gooch, F. L. Gates 64, 273.
- v. Wolframsäure, geschmolzener. L. Weiss, A. Martin 65, 309.
- Entwässerungsgeschwindigkeit** v. Kieselsäuren. G. Tschermak 66, 199.
- Erdsäuren**. Best. quantitativ. L. Weiss u. M. Landecker 64, 65.
- Trenng. v. einander. L. Weiss, M. Landecker 64, 90.
- Erstarrungslinie** v. Alkalichloriden (LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl) in binären Gemischen. S. Žemčuzny, F. Rambach 65, 403.
- v. Eisen-Phosphorschmelzen. N. Konstantinow 66, 209.
- v. Gold-Kobaltlegg. W. Wahl 66, 60.
- v. Gold-Magnesiumlegg. G. G. Urasow 64, 375.
- v. Indiumjodidschmelzen. A. Thiel, H. Koelsch 66, 307.
- v. KPO_3 — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - und NaPO_3 — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Gemischen. N. Parravano, G. Calcagni 65, 1.
- v. Kobalt-Phosphorschmelzen. S. Žemčuzny, J. Schepelw 64, 245.
- v. Natriumnitrat-nitritgemischen. G. Bruni, D. Meneghini 64, 193.
- v. Zinn-Schwefel, Zinn-Selen-, Zinn-Tellurschmelzen. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
- Essigsäure**. Reakt. m. Eisenchlorid (Fe^{III}). R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 157.

F.

- Fliessdruck** v. Blei-Indium- u. Blei-Thalliumlegg. u. Salzen. N. Kurakow, S. Žemčuzny 64, 149.

G.

- Gase**. Best. d. Dichte, krit. Konst., Molekulargew. Ph. A. Guye 64, 7.
- Gefrierpunktserniedrigung**, molare, v. Alkalichloriden. S. Žemčuzny, F. Rambach 65, 423.
- Gewicht, spez.**, s. Dichte.
- Gleichgewicht** d. Salze d. Meerwassers. E. Ruppin 66, 122.
- v. Selenmodifikationen. H. R. Kruyt 64, 305.

- Gleichgewicht, heterogenes** d. Alkalichloride (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) in binären Gemischen. S. Žemčuzny, F. Rambach **65**, 403.
- v. Ammoniumsulfat m. Schwefelsäure u. W. J. D'Ans **65**, 228.
- d. Eisenphosphide m. Schmelzen. N. Konstantinow **66**, 209.
- v. Gold-Kobaltlegg., Erstarrungslinie. W. Wahl **66**, 60.
- v. Gold-Magnesiumlegg. G. G. Urasow **64**, 375.
- v. Indiumjodiden m. Indium-Jodschmelzen. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 307.
- v. Kalium-*meta*-phosphat-Kalium-*pyro*-phosphat u. Natrium-*meta*-phosphat-Natrium-*pyro*-phosphatgemischen; Erstarrungslin. H. Paravano, G. Calcagni **65**, 1.
- v. Kobalt-Phosphorverbb.; Erstarrungslin. S. Žemčuzny, J. Schepelew **64**, 245.
- v. Natriumnitrat-Natriumnitritgemischen; Erstarrungslin. Bldgs.-Wärme d. Mischkryst. G. Bruni, D. Meneghini **64**, 193.
- d. Reakt.: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} \rightleftharpoons 2\text{HJ} + \text{S}$. F. Pollitzer **64**, 121.
- d. Reakt.: $\text{C} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CS}_2$. F. Koref **66**, 73.
- d. Schwefelwasserstofffällung d. Metalle. L. Bruner, J. Zawadzki **65**, 136.
- v. Thalliumsulfid (Tl^{I}), Eisensulfid (Fe^{II}), Cadmiumsulfid, Bleisulfid b. d. Reakt. $\text{R}'' + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{R}''\text{S}$. L. Bruner, J. Zawadzki **65**, 136.
- v. Thalliumsulfat (Tl^{I}) m. Schwefelsäure u. W. J. D'Ans **65**, 231.
- v. Zinn m. Schwefel, Selen, Tellur; Erstarrungslin. W. Biltz, W. Mecklenburg **64**, 226.
- Gleichgewicht, metastabiles** v. Eisenphosphiden m. ihren Schmelzen. N. Konstantinow **66**, 222.
- Gleichgewichtskonstante** v. Metallsulfiden b. d. Reakt. $\text{R}'' + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{R}''\text{S} + 2\text{H}^+$. L. Bruner, J. Zawadzki **65**, 136.
- d. Reakt. $\text{C} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CS}_2$. F. Koref **66**, 73.
- Göthit.** H. W. Fischer **66**, 37.
- Gold.** Legg. m. Kobalt, Zustandsdiagramm. W. Wahl **66**, 60.
- Legg. m. Magnesium, Zustandsdiagramm. G. G. Urasow **64**, 375.
- Gold-3-chlorid.** Verh. g. Phosphorige u. *Hypo*-Phosphorige S. A. Sieverts **64**, 34.
- Gyps,** s. Calciumsulfat.

II.

- Hämatit.** H. W. Fischer **66**, 37.
- Heteropolysäuren.** Molybdänsäurearsenate und -phosphate d. Cäsiums und Rubidiums. F. Ephraim, H. Herschinkel **65**, 237.
- Molybdänsäurearsenite. F. Ephraim, H. Feidel **66**, 53.
- Molybdänsäurephosphate d. Lithiums. F. Ephraim, M. Brand **65**, 233.
- Heulandit.** Dampfdruck u. Entwässerungsgeschwindigkeit d. Kieselsäure aus —. G. Tschermak **66**, 201.
- Hydrargillit.** Bldg. a. Silikaten. J. M. van Bemmelen **66**, 335.
- Hydrogel** v. Eisenhydroxyd. H. W. Fischer **66**, 37.
- v. Eisenoxyd u. Kieselsäure, Koagulationswärme. Fr. Doerinckel **66**, 20.
- Hydrohämatit.** H. W. Fischer **66**, 37.
- Hydrolyse** v. Indium-*I*-jodid. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 302.
- v. Silbercarbonat. J. F. Spencer, M. La Pla **65**, 10.

I.

- Indium.** Legg. m. Blei, Leitverm. elektr., Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny **64**, 149.
- Verbb. m. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Jod, Phosphor; Best. als In_2O_3 . A. Thiel, H. Koelsch **66**, 288.
- Indiumhydroxyd.** Analyt. Verh., Kolloidlsgg. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 299.
- Indium-*I*-jodid.** Darst., Sdp., Hydrolyse; Erstarrungslin. d. Gemische m. Jod. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 302.
- Indium-2-jodid.** Darst., Smp., Erstarrungslin. d. Gemische m. Jod u. Indium. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 307.
- 2-Indium-3-oxyd.** Verh. b. Erhitzen. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 289.

- 3-Indium-4-oxyd.** Krystallform. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 298.
Indiumphosphid. Vers. z. Darst. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 319.
2-Indium-3-selenid. A. Thiel, H. Koelsch **65**, 315.
Indium-1-sulfid. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 313.
2-Indium-1-sulfid. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 313.
Indium-1-tellurid. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 317.
Isomerie v. Zinnsäuren (Sn^{IV}). W. Mecklenburg **64**, 368; s. auch Allotropie.
Isotherme i. Syst. (NH₄)₂SO₄—H₂SO₄—H₂O. J. D'Ans **65**, 228.
 — i. Syst. Ti_2SO_4 —H₂SO₄—H₂O. J. D'Ans **65**, 231.

J.

- Jod.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. **65**, 114.
 — Best. v. gebundenem — durch Silbermetall. C. C. Perkins **66**, 432.
 — Gleichgew. d. Reakt.: $2\text{J} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{HJ} + \text{S}$. F. Pollitzer **64**, 121.
 — Verbb. m. Indium, Erstarrungslin. d. Schmelzen. A. Thiel, H. Koelsch **66**, 307.
Jodwasserstoff. Gleichgew. d. Reakt.: $2\text{HJ} + \text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{J}$. F. Pollitzer **64**, 121.

K.

- Kalisalzlager.** Vork. v. Ammoniak u. Nitrat. W. Biltz **64**, 215.
 — Vork. v. Kupfer. W. Biltz, E. Marcus **64**, 236.
Kaliumbromid. Reindarst. E. H. Archibald **66**, 175.
Kaliumchlorid. Einfl. a. Lösl. v. Borsäure. W. Herz **66**, 358.
 — Reindarst. E. H. Archibald **66**, 174.
 — Smp., Erstarrungslin. d. Gemische m. LiCl, RbCl, CsCl. S. Žemčuzny, F. Rambach **65**, 403.
Kalium-2chromat. Best., gravimetr. durch Silbermetall. C. C. Perkins **66**, 432.
Kalium-per-manganat. Best., gravimetr. durch Silbermetall. C. C. Perkins **66**, 432.
Kalium-Molybdän (i. Doppelsalzen), s. Molybdän-Kalium.
Kaliumosmiat-2-Hydrat (Os^{VI}). O. Ruff, F. Bornemann **65**, 433.
Kalium-meta-phosphat. Erstarrungslin. d. Gemische m. $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Smp. N. Parravano, G. Calcagni **65**, 1.
Kalium-pyro-phosphat. Erstarrungslin. d. Gemische m. KPO_3 ; Smp. N. Parravano, G. Calcagni **65**, 1.
Kaliumsalze. Fließdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny **64**, 172.
Kaolin. Bldg. J. M. van Bemmelen **66**, 343.
Kaolinit. Bldg. J. M. van Bemmelen **66**, 343.
Katalyse. Oxydation v. *Hypo*-Phosphoriger S. in Lösgg. durch Palladium, Nickel u. Kobalt. A. Sievert **64**, 58.
 — d. Reduktion v. Molybdäncyaniden durch das Licht. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn **65**, 171.
Kieselsäure. Dampfdruck u. Entwässerungsgeschw. G. Tschermak **66**, 199.
 — Hydrogel, Koagulationswärme. Fr. Doerinckel **66**, 20.
Kleingefüge d. Eisenphosphide u. ihrer Gemische. N. Konstantinow **66**, 220.
 — v. Gold-Kobaltlegg. W. Wahl **66**, 60.
 — v. Gold-Magnesiumlegg. G. G. Urasow **64**, 375.
 — v. Kobalt-Phosphorlegg. S. Žemčuzny, J. Schepelew **64**, 245.
 — v. Siliciumnitriden. L. Weiss, Th. Engelhardt **65**, 59.
 — d. Zinnlegg. m. Schwefel, Selen, Tellur. W. Biltz, W. Mecklenburg **64**, 226.
Koagulation v. Zinnsäure (Sn^{IV}). W. Mecklenburg **64**, 369.
Koagulationswärme v. Kolloidlösgg. Fr. Doerinckel **66**, 20.
Kobalt. Legg. m. Gold, Zustandsdiagramm. W. Wahl **66**, 60.
 — Smp.; Verbb. m. Phosphor, Zustandsdiagramm. S. Žemčuzny, J. Schepelew **64**, 245.
Kobalt-2chromat-1-Hydrat (Co^{III}). M. Gröger **66**, 16.
2-Kobalt-1-phosphid. Gleichgew. het. m. Schmelzen. S. Žemčuzny, J. Schepelew **64**, 245.

- Kobaltsalze.** Verh. g. *Hypo*-Phosphite. A. Sieverts 64, 60.
- Kohlen-2-oxyd.** Gehalt i. Meerwasser. E. Ruppin 66, 122.
- Kohlensäure.** Mess. d. CO_2 -Konz. m. Silbercarbonatelektrode. J. F. Spencer, M. Le Pla 65, 10.
- Kohlenstoff.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 113.
- Gleichgew. d. Reakt. $\text{C} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CS}_2$. F. Koref 66, 73.
- Kohlensulfid.** Gleichgew. d. Reakt. $\text{CS}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{S}_2$. Bildungswärme. F. Koref 66, 73.
- Kolloid v. Eisenhydroxyd.** H. W. Fischer 66, 37.
- v. *a*- und *b*-Zinnsäure (Sn^{IV}). Teilchengröße, Darstellung, Übergang ineinander, Verh. g. Reagenzien. W. Mecklenburg 64, 368.
- Kolloidlösung v. Indiumhydroxyd.** A. Thiel, H. Koelsch 66, 299.
- Koagulationswärmen ders. Fr. Doerinckel 66, 20.
- Komplexsalze d. 3-Eisen-6-acetobase (Fe^{III}).** R. F. Weinland, E. Gufsmann 66, 157.
- d. Molybdän-2-chlorids (Mo^{II}). A. Rosenheim, F. Kohn 66, 1.
- d. Molybdäncyanids. A. Rosenheim, A. Garfunkel. F. Kohn 65, 170.
- Komplexsäuren s. Heteropolysäuren.**
- Kompressibilität v. Gasen.** Ph. A. Guye 64, 14.
- Konstitution d. Legg. v. Calcium m. Silicium u. ihrer Verbb. m. Stickstoff.** A. Kolb 64, 365.
- d. Molybdän-2-chlorids (Mo^{II}). A. Rosenheim, F. Kohn 66, 1.
- d. Molybdäncyanids. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 176.
- v. Molybdän-4-Kalium-8-cyanid-2-Hydrat. A. Rosenheim 66, 95.
- d. Silikone. A. Kolb 64, 366.
- Krypton.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 115.
- Kupfer.** Best., kolorimetrisch. W. Biltz, E. Marcus 64, 238.
- Best. durch Nitrosophenylhydroxylamin u. Trenng. v. Zn u. Cd. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.
- Best. durch *Hypo*-phosphorige S. A. Sieverts 64, 48.
- Vork. in d. Kalisalzlagern v. Stassfurt. W. Biltz, E. Marcus 64, 236.
- Vork. i. Meerwasser. W. Biltz, E. Marcus 64, 241.
- Kupfer-2chromat-2-Hydrat (Cu^{II}).** M. Gröger 66, 12.
- Kupfer-4chromat-2-Hydrat (Cu^{II}).** M. Gröger 66, 14.
- Kupferoxalat (Cu^{II}).** Verh. b. Erhitzen. L. Moser 64, 211.
- 4-Kupfer-1-oxyd.** Versuche zur Darst. Nichtexistenz. L. Moser 64, 200.
- Kupferquadrantoxyd s. 4-Kupfer-1-oxyd.**
- Kupfersalze.** Verh. g. Phosphorige u. *Hypo* Phosphorige S. A. Sieverts 64, 44.
- Kupfersulfat (Cu^{II}).** Adsorption durch Tone. W. Biltz, E. Marcus 64, 243.
- Verh. g. alkalische Natriumhydrosulfatlsg. L. Moser 64, 208.
- Verh. in Lsg. gegen alkalische Zinnchloridlsg. (Sn^{II}). L. Moser 64, 201.
- Verh. in Lsg. g. alkalische Zinnsulfatlsg. (Sn^{II}). L. Moser 64, 206.
- Kupfer-Wasserstoff.** Bild. Zusammensetzg. A. Sieverts 64, 54.

L.

- Labradorit.** Dampfdruck u. Entwässerungsgeschw. d. Kieselsäure aus —. G. Tschermak 66, 201.
- Laterit.** Bildg. u. Zusammensetzg. J. M. van Bemmelen 66, 333.
- Legierung v. Aluminium, Kupfer, Mangan, Magnetismus.** Fr. Heusler, F. Richarz 65, 110.
- v. Aluminium m. Titan. Darst. Dichte. Verbrennungswärme. L. Weiss, H. Kaiser 65, 385.
- v. Blei m. Indium u. Thallium, Leitverm. elektr., Fließdruck. N. Kurnakow, S. Zembužny 64, 149.
- v. Bor m. Eisen u. Mangan. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.
- v. Calcium m. Silicium. Darst. Eigensch. Verh. gegen Stickstoff. A. Kolb 64, 342.
- v. Calcium m. Silicium. O. Hönigschmid 66, 414.

- Legierung** v. Eisen u. Mangan m. Wolfram, dargest. durch Redukt. v. Wolframit. L. Weiss, A. Martin 65, 289.
- v. Eisen m. Phosphor; Zustandsdiagramm. N. Konstantinow 66, 209.
- v. Gold m. Magnesium; Erstarrungslin., Kleingefüge. G. G. Urasow 64, 375.
- v. Gold m. Kobalt, Erstarrungslin., Magnetismus, Kleingefüge. W. Wahl 66, 60.
- v. Zinn m. Schwefel, Selen, Tellur; Gleichgew. het.; Erstarrungslin. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
- Leitvermögen, elektr.**, v. Blei-Indium- u. Blei-Thalliumlegg. N. Kur-nakow, S. Zemečuzny 64, 149.
- v. Selen; Änderung durch Licht. H. R. Kruyt 64, 305.
- v. Titan, amorph. L. Weiss, H. Kaiser 65, 379.
- Licht.** Einfl. a. Selenmodifikationen. H. R. Kruyt 64, 305.
- Limonit.** H. W. Fischer 66, 37.
- Lithium.** Atomgew., Neubest. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
- Lithium-per-chlorat.** Reindarst., Analyse, Synthese. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
- Lithiumchlorid.** Smp., Erstarrungslin. d. Gem. m. KCl, RbCl, NaCl. S. Zem-čuzny, F. Rambach 65, 403.
- Einfl. a. Lösl. v. Borsäure. W. Herz 66, 358.
- Reindarst., Analyse, Umwdlg. i. Perchlorat. Th. W. Richards, H. H. Wil-lard 66, 236.
- Lithiumfluorid.** Anwdg. z. Reindarst. v. Lithiumsalzen. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 241.
- Lithiummolybdänate.** $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$; $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, M. Brand 64, 258.
- Lithiummolybdänsäurephosphate.** F. Ephraim, M. Brand 65, 233.
- Löslichkeit** v. Ammoniumsulfat in Schwefelsäure-W.-Gemischen. J. D'Ans 65, 228.
- v. Bernsteinsäure in W. u. Alkalichloridlsgg. (KJ, KBr, KCl, NaCl, LiCl) u. v. NaCl in Bernsteins.-Lsgg. W. Herz 65, 341.
- v. Borsäure in Oxalsäure- u. v. Oxalsäure in Borsäurelsgg. W. Herz 66, 93.
- v. Metallsulfiden (Ti_2S , PbS, CdS, FeS usw. M. Bruner, J. Zawadzki 65, 142.
- v. Schwefelwasserstoff i. W. und HJ.-Lsgg. F. Pollitzer 64, 121.
- v. Silbercarbonat. J. F. Spencer, M. La Pla 65, 10.
- v. Thalliumselenat (Ti^{I}) R. Th. Glauser 66, 437.
- v. Thalliumsulfat (Ti^{I}) in Schwefelsäure-W.-Gemischen. J. D'Ans 65, 231.
- v. Titan-2-Kalium-6-fluorid (Ti^{IV}). L. Weiss, H. Kaiser 65, 357.
- Löslichkeitsbeeinflussung** v. Bernsteinsäure durch Alkalihalogenide u. um-gekehrt. W. Herz 65, 341.
- v. Borsäure durch Chloride. W. Herz 66, 358.
- Löslichkeitsprodukt** v. Metallsulfiden. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 142.
- Lösung, feste**, v. Alkalichloriden u. -bromiden. Erstarrungslin., Bldgs.-Wärmen. S. Zemečuzny, F. Rambach 65, 403.
- v. Blei m. Indium u. Thallium. Leitverm. elektr., Fliefsdruck. N. Kur-nakow, S. Zemečuzny 64, 149.
- v. Gold m. Kobalt. W. Wahl 66, 60.
- v. Gold-Magnesiumlegg. G. G. Urasow 64, 375.
- v. Kalium-meta-phosphat u. Kalium-pyro-phosphat. N. Parravano, G. Calcagni 65, 1.
- v. Phosphor i. Eisen. N. Konstantinow 66, 209.
- s. auch Mischkrystalle.
- Luft.** Adsorption durch Salze. Th. W. Richards, G. P. Baxter 66, 418.

M.

- Magnesium.** Legg. m. Gold. Zustandsdiagramm. G. G. Urasow 64, 375.
- Magnesiumaurid**, s. Legg. v. Gold m. Magnesium.

- Magnesium-1-Gold.** Gleichgew. het. G. G. Urasow 64, 375.
2-Magnesium-1-Gold. Gleichgew. het. G. G. Urasow 64, 375.
3-Magnesium-1-Gold. Gleichgew. het. G. G. Urasow 64, 375.
5-Magnesium-2-Gold. Gleichgew. het. G. G. Urasow 64, 375.
Magnetismus v. Aluminium-Mangan-Kupferlegg. Fr. Heusler, F. Richarz 65, 110.
 — v. Gold-Kobaltlegg. W. Wahl 66, 60.
 — v. Kobaltphosphidlegg. S. Zemečuzny, J. Schepelew 64, 245.
Per-Manganat. Verh. g. Wasserstoff-per-oxyd i. Lösg. L. Marino 65, 25.
Mangan-Bor. Analyse. Verh. g. Schwefelwasserstoff u. Chlor. J. Hoffmann 66, 361.
Manganchlorid (Mn^{II}). Komplexe Verbb. m. Bor-3-chlorid. J. Hoffmann 66, 392.
Mangan-2chromat (Mn^{II}). Verss. z. Darst. M. Gröger 66, 17.
Mangan-Molybdän (i. Doppelsalzen), s. Molybdän-Mangan.
Mafsanalyse. Molybdänverbb., Oxydimetrie i. Gegenw. v. Alkalicyaniden. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 169.
 — Osmiumverbb., Best. durch Jodometrie u. Oxydimetrie. O. Ruff, F. Bornemann 65, 438.
 — Phosphorige u. *hypo*-phosphorige Säure, Best. nebeneinander durch Jodometrie. A. Sieverts 64, 30.
 — Phosphorige u. *hypo*-phosphorige Säure. Jodometrie. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 333.
 — *Hypo*-Phosphorsäure, Best. durch Uranylsalzlsg. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 330.
 — *Hypo*-Phosphorsäure, phosphorige u. *hypo*-phosphorige Säure. Oxydimetrie. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 327.
 — Selenige Säure, Oxydimetrie in alkalischer Lösg. L. Marino 65, 32.
 — Silber, Jodometrie. R. S. Bosworth 64, 189.
 — Titan, Oxydimetrie. L. Weiss, H. Kaiser 65, 367.
Meerwasser. Alkalinität des —. E. Ruppin 66, 122.
 — Gehalt an Kupfer. W. Biltz, E. Marcus 64, 241.
Metalle. Darst. aluminothermisch durch Gemische v. Calcium u. Aluminium. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 217.
Minerale. Baddeleyit. Vork. Analysen. L. Weiss 65, 182.
 — Eisenhydroxyd (Limonit, Goethit, Hydrohämatit). H. W. Fischer 66, 37.
 — Kalisalzlagerstätten, Vorkommen v. Ammoniak u. Nitrat. W. Biltz 64, 215.
 — Kalisalzlagerstätten, Vork. v. Kupfer i. denselben. W. Biltz, E. Marcus 64, 236.
 — Olivin, Heulandit, Chabasit, Labradorit; Dampfdrucke ihrer Kieselsäuren. G. Tschermak 66, 201.
 — Silicatgesteine, Verwitterung in der Erdrinde. J. M. van Bemmelen 66, 322.
 — Tantalite, Analysen. L. Weiss, M. Landecker 64, 96.
 — Wolframit, Analyse. Redukt. durch Aluminium, Zink, Kohle. L. Weiss, A. Martin 65, 286.
 — Zirkon. Vork. Eigenschaften. L. Weiss 65, 178.
 — Zirkonfavas. Vork. Analysen. L. Weiss 65, 182.
Mischkrystalle v. Natriumnitrat u. -nitrit, Erstarrungslin., Bldg. u. Zers., Bldgs.-Wärme. G. Bruni, D. Meneghini 64, 193; s. auch Lösung, feste.
Molybdän. Valenz in Molybdäncyaniden. Best. ders. durch Titration m. *Per*-Manganat. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 169.
Molybdän-Ammonium-chlorid (Mo^{II}). Darst., Formel. A. Rosenheim, F. Kohn 66, 5.
Molybdänate v. Cäsium. F. Ephraim, H. Herschfinkel 64, 270.
 — v. Lithium. F. Ephraim, M. Brand 64, 258.
 — v. Rubidium. F. Ephraim, H. Herschfinkel 64, 263.
 — Verbb. m. 2-Arsen-3-oxyd. F. Ephraim, H. Feidel 66, 53; s. Molybdänsäurearsenite.

- Molybdän-2-chlorid** (Mo^{II}). Darst., Konstit. A. Rosenheim, F. Kohn 66, 1.
- 3-Molybdän-6-chlorid-1-Hydrat** (Mo^{II}). A. Rosenheim, F. Kohn 66, 4.
- 3-Molybdän-1-Hydro-7-chlorid-4-Hydrat** (Mo^{II}). A. Rosenheim, F. Kohn 66, 3.
- Molybdäncyanide**. Doppelverbb., Konstitut., Wertigkeitsbestst. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 166.
- Molybdän-4-Hydro-8-cyanid-6-Hydrat**. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 168.
- Molybdän-4-Kalium-8-cyanid-2-Hydrat**. Konstitution. A. Rosenheim 66, 95.
- Molybdän-4-Kalium-4-hydroxo-4-cyanid-6-Hydrat** (Mo^{IV}). A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 174.
- Molybdän-2-Mangan-8-cyanid-8-Hydrat** (Mn^{II}). A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 166.
- Molybdän-4-Natrium-4-hydroxo-4-cyanid-12-Hydrat** (Mo^{IV}). A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 174.
- Molybdän-2-Nickel-8-cyanid-8-Ammoniak-8-Hydrat** (Ni^{II}). A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 167.
- Molybdän-2-oxyd-4-Kaliumcyanid-8-Hydrat** (Mo^{IV}). Darst., Konst. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 174.
- Molybdän-2-oxyd-4-Natriumcyanid-14-Hydrat** (Mo^{IV}). Darst., Konst. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 174.
- 3-Molybdän-3-Pyridinium-9-chlorid-3-Hydrat** (Mo^{II}). A. Rosenheim, F. Kohn 66, 6.
- Molybdän-4-Pyridinium-8-cyanid**. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 168.
- Molybdän-4-Silber-8-cyanid-3-Ammoniak**. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 167.
- Molybdänsäurearsenate** (Mo^{VI}). Cäsiumsalz: $4\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 246.
- Rubidiumsalz: $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3$; $4\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 241.
- Säure: $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 242.
- Molybdänsäurearsenite** ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{As}^{\text{III}}$). Barium-Ammoniumsalz: $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. — Kaliumsalz: $3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $3\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. — Kupfer-Ammoniumsalz: $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. — Natriumsalz: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Feidel 66, 53.
- Molybdänsäurephosphate** (Mo^{VI}). Cäsiumsalz: $2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 240.
- Lithiumsalz: $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ u. $17\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$; $5\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, M. Brand 65, 234.
- Rubidiumsalz: $5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{MoO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; $6\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $7\text{Rb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $7\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 237.

N.

- Natrium**. Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny 64, 174.
- Natriumchlorid**. Einfl. a. Lösl. v. Borsäure. W. Herz 66, 358.
- Lösl. i. Bernsteinsäurelsgg. u. Einfl. auf Lösl. v. Bernsteins. W. Herz 65, 341.
- Smp., Erstarrungslin. d. Gemisch m. LiCl , RbCl , CsCl . S. Žemčuzny, F. Rambach 65, 403.
- Natriumhydrosulfit**. Verh. alkalischer Lösg. g. Kupfersalze ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$). L. Moser 64, 208.
- Natrium-Molybdän** (i. Doppelsalzen), s. Molybdän-Natrium.
- Natriumnitrat**. Mischkryst. m. Natriumnitrit, Erstarrungslin., Bildgs.-Wärme. G. Bruni, D. Meneghini 64, 193.

- Natriumnitrit.** Mischkryst. m. Natriumnitrat; Erstarrungslin., Bildgs.-Wärme. G. Bruni, D. Meneghini **64**, 193.
- 2-Natrium-1-Hydro-1-phosphat.** Reindarst. G. P. Baxter, G. Jones **66**, 102.
- Natrium-meta-phosphat.** Erstarrungslin. d. Gemische m. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. N. Parravano, G. Calcagni **65**, 1.
- Natrium-pyro-phosphat.** Erstarrungslin. d. Gemische m. NaPO_3 . N. Parravano, G. Calcagni **65**, 1.
- Natrium-hypo-phosphit.** Verh. g. Kupfersalze. A. Sieverts **64**, 49.
- Natriumsalze.** Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Žemčuzny **64**, 173.
- Nickel.** Trenng. v. Eisen m. Nitrosophenylhydroxylamin. H. Biltz, O. Hödtke **66**, 426.
- Verh. g. *Hypo-phosphorige S.* A. Sieverts **64**, 60.
- Nickelammine** (Ni^{II}). 8-Ammin-2-Nickel-1-Molybdän-8-cyanid. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn **65**, 167.
- Nickel-2chromat-4-Hydrat.** M. Gröger **66**, 15.
- Nickel-Molybdän** (i. Doppelsalzen), s. Molybdän-Nickel.
- Nickelsalze.** Verh. g. *Hypo-Phosphite*. A. Sieverts **64**, 60.
- Niobsäure.** Reindarst., Trg. v. Tantalsäure, Titansäure usw. Reaktionen qual. L. Weiss, M. Landecker **64**, 65.
- Nitrate.** Vork. i. Kalisalzlagern. W. Biltz **64**, 215.
- Nitroso-phenylhydroxylamin.** Anwdg. z. Best. v. Eisen u. Kupfer u. zu Trennungen. H. Biltz, O. Hödtke **66**, 426.

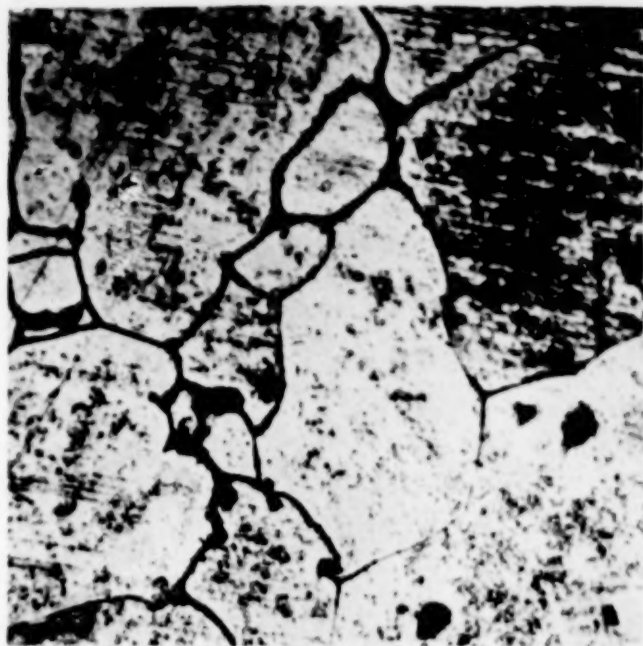
O.

- Ofen zum Schmelzen v. Metallen im Vakuum.** L. Weiss, E. Neumann **65**, 263.
- s. a. Apparat z. Heizen.
- Olivin.** Dampfdruck u. Entwässerungsgeschw. d. Kieselsäure aus —. G. Tschermak **66**, 200.
- Osmium.** Best. gewichts- u. maſsanalytisch (durch KMnO_4). O. Ruff, F. Bornemann **65**, 434.
- Osmium-2-Ammonium-6-chlorid.** Darst., Löslichkeit. O. Ruff, F. Bornemann **65**, 433.
- Osmium-2-chlorid.** O. Ruff, F. Bornemann **65**, 454.
- Osmium-3-chlorid.** O. Ruff, F. Bornemann **65**, 450.
- Osmium-4-chlorid.** O. Ruff, F. Bornemann **65**, 446.
- Osmium-2-Kalium-6-chlorid** (Os^{VI}). O. Ruff, F. Bornemann **65**, 433.
- Osmium-2-oxyd** (Os^{IV}). O. Ruff, F. Bornemann **65**, 441.
- Osmiumsäure** (Os^{VI}). O. Ruff, F. Bornemann **65**, 443.
- Oxalsäure.** Lösl. in Borsäurelsgg. W. Herz **66**, 93.
- Per-Oxyd v. Mangan und Chrom.** Bldg. durch Einwk. v. Wasserstoff-per-oxyd auf Lösgg. v. *Per-Manganat* und *Chromat*. L. Marino **65**, 25.
- Oxydationsmittel.** Best., gravimetr., durch Silbermetall. C. C. Perkins **66**, 432.

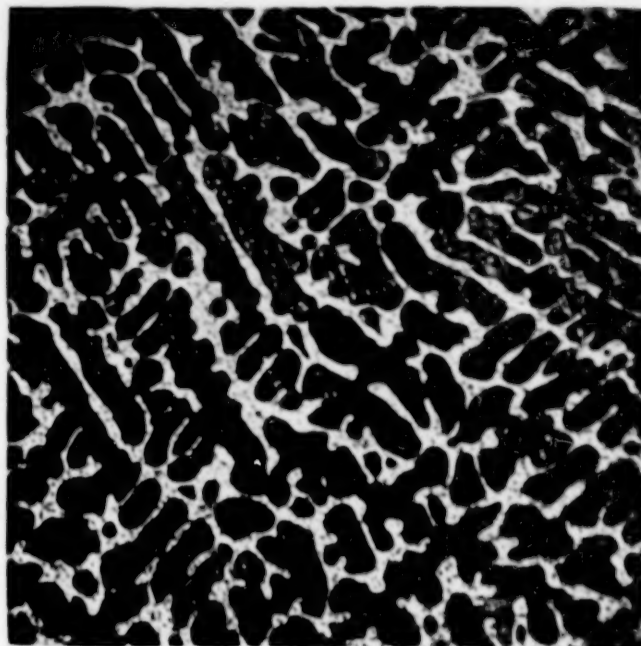
P.

- Palladium.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. **65**, 115.
- Verh. g. Lösgg. v. Phosphit u. *Hypo-Phosphit*. A. Sieverts **64**, 57.
- Palladiumsalze.** Verh. g. *Phosphorige u. Hypo-Phosphorige S.* A. Sieverts **64**, 57.
- Permanganat,** s. *Per-Manganat*.
- Peroxyde,** s. *Per-Oxyde*.
- Poly-Phosphate.** Verss. z. Darst. a. Schmelzen, Erstarrungslin. v. KPO_3 — $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u. NaPO_3 — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Gemischen. N. Parravano, G. Calcagni **65**, 1.
- Phosphide v. Eisen;** Zustandsdiagramm. N. Konstantinow **66**, 209.
- Phosphor.** Atomgewicht. Internat. Atomgew.-Kommiss. **65**, 114.
- Atomgew., Neubest. G. P. Baxter, G. Jones **66**, 97.
- Verbb. m. Kobalt; Gleichgew. het. S. Žemčuzny, J. Schepelw **64**, 245.
- Phosphorige Säure.** Best. neben *Hypo-Phosphoriger S.* A. Sieverts **64**, 30.

Schmelzen von Eisen mit Phosphor



Nr. 1, 1,4 Gewichtsproz. P Vergr. 100



Nr. 2, 4 Gewichtsproz. P Vergr. 120



Nr. 3, 12,2 Gewichtsproz. P Vergr. 120



Nr. 4, 14,8 Gewichtsproz. P Vergr. 120



Nr. 5, 17 Gewichtsproz. P Vergr. 250

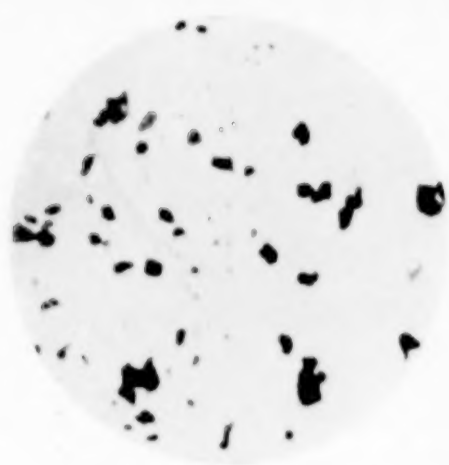


Nr. 6, 17 Gewichtsproz. P Vergr. 250

N. Konstantinow



Fig. 1.



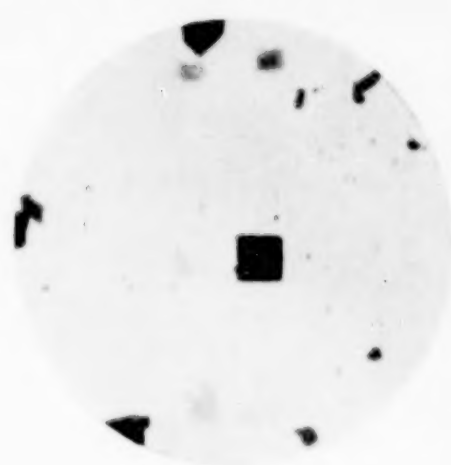
33fache Vergr.

Fig. 2.



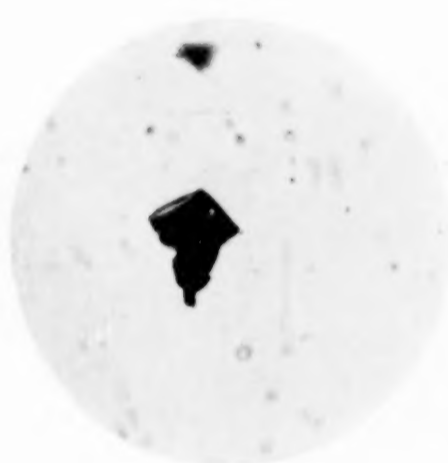
110 fache Vergr.

Fig. 3.



110 fache Vergr.

Fig. 4^a



110 fache Vergr.

Fig. 5.



33 fache Vergr.

Fig. 6.



110 fache Vergr.

Fig. 4^b



550 fache Vergr.

Fig. 1-4. Krystall. Indiumoxyd. Fig. 5. Krystall. Iridiumdioxyd. Fig. 6. Krystall. Diindiumsulfid. In_2S_3 .



- Phosphorige Säure.** Best., maßanalyt. neben *Hypo*-Phosphorsäure, *hypo*-phosphoriger Säure u. Phosphorsäure. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 331.
- Reduktionsreaktionen. A. Sieverts 64, 29.
- Verh. g. Schwermetallsalze. A. Sieverts 64, 33.
- Hypo*-Phosphorige Säure.** Best. neben phosphoriger S. A. Sieverts 64, 30.
- Best., maßanalyt., neben *Hypo*-Phosphorsäure, phosphoriger Säure u. Phosphorsäure. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 334.
- Oxydation, katalytisch, durch Palladium. A. Sieverts 64, 57.
- Reduktionsreaktionen. A. Sieverts 64, 29.
- Verh. g. Schwermetallsalze. A. Sieverts 64, 33.
- Phosphormolybdänate**, s. Molybdänsäurephosphate.
- Phosphorsäure.** Best. neben *Hypo*-Phosphorsäure, *Hypo*-phosphoriger Säure u. phosphoriger Säure. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 338.
- Hypo*-Phosphorsäure.** Best. maßanalyt., durch Permanganat u. Uranylнитrat allein u. neben phosphoriger, *hyper*-phosphoriger Säure u. Phosphorsäure. A. Rosenheim, J. Pinsker 64, 327.
- Platin.** Atomgew., Neubest. E. H. Archibald 66, 169.
- Platin-2-Ammonium-6-bromid** (Pt^{IV}). Reindarst., Analyse, Dichte. E. H. Archibald 66, 181.
- Zers. durch Hitze. P. Ch. Rây. A. Ch. Ghosh 64, 184.
- Platin-2-Ammonium-6-chlorid** (Pt^{IV}). Reindarst., Analyse, Dichte. E. H. Archibald 66, 180.
- Zers. durch Hitze. P. Ch. Rây, A. Ch. Ghosh 64, 184.
- Platin-2-Hydro-6-chlorid** (Pt^{IV}). Reindarst. E. H. Archibald 66, 175.
- Platin-6-Eisen-4-hydroxy-12-acetat-6-chlorid-10-Hydrat** (Pt^{IV} , Fe^{III}). R. F. Weinland, E. Gussmann 66, 163.
- Platin-2-Kalium-6-bromid** (Pt^{IV}). Reindarst., Analyse, Dichte. E. H. Archibald 66, 181.
- Platin-2-Kalium-6-chlorid.** Reindarst., Analyse, Dichte. E. H. Archibald 66, 180.
- Platinsalze.** Verh. g. phosphorige u. *Hypo*-phosphorige S. A. Sieverts 64, 56.
- Potential v. Schwefel.** L. Bruner, J. Zawadzki 65, 147.
- v. Silbercarbonatelektroden in Carbonatlsgg. J. F. Spencer, M. La Pla 65, 10.
- Pyridinium-Molybdän** (in Doppelsalzen), s. Molybdän-Pyridinium.

Q.

- Quecksilber.** Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.

R.

- Radioaktivität v. Wasser d. Thermalquellen Wiesbadens.** F. Henrich 65, 117.
- Reaktionsgeschwindigkeit v. Silicium m. Stickstoff.** L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 53.
- Reduktionsreaktionen d. phosphorigen u. *Hypo*-phosphorigen Säure.** A. Sieverts 64, 29.
- Rubidiumchlorid.** Einfl. a. Lösl. v. Borsäure. W. Herz 66, 358.
- Smp., Erstarrungslin. d. Gemische m. LiCl , KCl , NaCl , CsCl . S. Żemczużny, F. Rambach 65, 403.
- Rubidiummolybdänate** $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 13\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 18\text{MoO}_3$; $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $4\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $5\text{Rb}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. F. Ephraim, H. Herschfinkel 64, 263.
- Rubidiummolybdänsäurearsenate.** F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 241.
- Rubidiummolybdänsäurephosphate.** F. Ephraim, H. Herschfinkel 65, 237.
- Rubidiumsalsze.** Fließdruck. N. Kurnakow, S. Żemczużny 64, 172.

S.

- Sauerstoff.** Einwrkg. a. Silicium, kryst. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 50.
- Schmelzpunkt d. Alkalichloride** (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) u. ihrer binären Gemische. S. Zemečuzny, F. Rambach 65, 403.
- v. Eisen, Eisenphosphiden u. ihren Gemischen. N. Konstantinow 66, 209.
 - v. Gold, Kobalt u. ihren Legg. W. Wahl 66, 60.
 - v. Gold, Magnesium, ihren Verbb. u. Legg. G. G. Urasow 64, 375.
 - v. Indiumjodiden. A. Thiel, H. Koelsch 66, 307.
 - v. Kobalt u. s. Verbb. m. Phosphor. S. Zemečuzny, J. Schepelew 64, 245.
 - v. Natriumnitrat, -nitrit u. ihren Gemischen. G. Bruni, D. Meneghini 64, 193.
 - d. Phosphate von Kalium u. Natrium u. ihren Gemischen. N. Parra-vano, G. Calcagni 65, 1.
 - v. Zinn, Schwefel, Selen, Tellur u. d. Verbb. v. Zinn m. S, Se, Te W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
- Schwefel.** Gleichgew. d. Reakt. $S_2 + C \rightleftharpoons CS_2$; Verdampfungswärme. F. Koref 66, 73.
- Gleichgew. d. Reakt.: $S + 2HJ \rightleftharpoons 2J + H_2S$; u. $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$; Ver-dampfungswärme. F. Pollitzer 64, 121.
 - Gleichgew. het., s. Gemische u. Verbb. m. Zinn. W. Biltz, W. Mecklen-burg 64, 226.
 - Potential, elektrolyt. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 147.
- Schwefelkohlenstoff,** s. Kohlensulfid.
- Schwefelwasserstoff.** Einwrkg. auf Legg. v. Bor m. Eisen u. Mangan. G. Hoffmann 66, 361.
- Gleichgew. m. Metallsalzen: $H_2S + R^+ \rightleftharpoons RS + 2H^+$. L. Bruner, J. Za-wadzki 65, 136.
 - Gleichgew. het. d. Reakt.: $H_2S + 2J \rightleftharpoons 2HJ + S$, Dissoziation, Wärme-tönungen d. Reakt., Lösl. in W. u. HJ-Lsgg. F. Pollitzer 64, 121.
- Selen.** Allotropie, dynamische; Dichte, Gleichgew., Leitverm. H. R. Krnyt 64, 305.
- Gleichgew. het., s. Legg. u. Verbb. m. Zinn. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
 - Trenng. v. Tellur. Ph. E. Browning, W. R. Flint 64, 104.
- Selenige Säure** (Se^{IV}). Best., oxydimetrisch, durch Permanganat in alkalischer Lsg. L. Marino 65, 32.
- Siedepunkt v. Indium-I-jodid.** A. Thiel, H. Koelsch 66, 302.
- Silber.** Atomgewicht. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
- Atomgew., Neubest. Th. W. Richards, H. H. Willard 66, 229.
 - Best., jodometr., durch Kaliumarsenit. R. S. Bosworth 64, 189.
- Silberammine.** 3-Ammin-4-Silber-1-Molybdän-8-cyanid. A. Rosenheim, A. Gar-funkel, F. Kohn 65, 167.
- Silbercarbonat.** Lösl., Hydrolyse. J. F. Spencer, M. Le Pla 65, 10.
- Silber-Molybdän** (in Doppelsalzen), s. Molybdän-Silber.
- 4-Silber-1-oxyd.** Nichtbldg. b. Einwrkg. v. phosphorig. S. a. Silbersalze. A. Sieverts 64, 41.
- 3-Silber-1-phosphat.** Reindarst., Analyse z. Atomgew.-Best. v. Phosphor, Dichte. G. P. Baxter, G. Jones 66, 103.
- Silbersalze.** Fliebsdruck. N. Kurnakow, S. Zemečuzny 64, 173.
- Verh. g. phosphorige u. *Hypo*-phosphorige S. A. Sieverts 64, 37.
- Silbersuboxyd,** s. 4-Silber-1-oxyd.
- Silicide v. Calcium.** H. Hönigschmid 66, 414.
- v. Calcium. Darst., Eigensch. Verh. g. Stickstoff. A. Kolb 64, 342.
- Silicium.** Legg. m. Calcium. O. Hönigschmid 66, 414.
- Verbb. m. Stickstoff. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 51, s. a. Silicium-nitrid.
 - Verh. im Kohletiegel b. hoher Temp. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 90.
- Silicium, krystallisiert.** Reindarst. durch Aluminium, Analyse, Dichte, Verh. g. Sauerstoff. L. Weiss, Th. Engelhard 65, 44.

- Silicium, technisches.** Analyse. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 99.
Silicium-Calcium (Legg.), s. Calcium-Silicium.
3-Silicium-3-Kohlenstoff-1-nitrid. Bldg. b. Erhitzen v. Silicium i. Kohle-
 tiegel. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 94.
Siliciumnitrid. Analyse. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 66.
 — Bildungstemp. Reaktionsgeschw. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 53.
 — Kleingefüge. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 59.
Silicium-1-nitrid. Darst., Analyse, Dichte. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 76.
2-Silicium-3-nitrid. Darst., Analyse, Dichte. L. Weiss, Th. Engelhardt
 65, 71.
3-Silicium-4-nitrid. Darst., Analyse, Dichte. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 78.
Siliciumsesequinitrid, s. 2-Silicium-3-nitrid.
Siliciumstickstoff, s. Siliciumnitrid.
Silicocyan, s. Silicium-1-nitrid.
Silicatgesteine. Verwitterung i. d. Erdrinde. J. M. van Bemmelen 66, 322.
Silikone. $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$ u. $\text{Si}_8\text{H}_7\text{O}_{13}$. Darst., Eigensch., Konstit. A. Kolb 64, 353.
Spektralanalyse v. Zirkonium-2-oxyd, natürlichem. L. Weiss 65, 205.
Stannosalze s. Zinnsalze (Sn^{IV}).
Stickstoff. Atomgew. Ph. A. Guye 64, 1.
 — Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 113.
 — Best. i. Siliciumnitriden. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 66.
 — Reaktionsgeschw. m. Silicium. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 53.
 — Reinigung v. Sauerstoff. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 52.
 — Verbb. m. Calcium-Silicium. A. Kolb 64, 358.
 — Verbb. m. Silicium. L. Weiss, Th. Engelhardt 65, 38, s. Siliciumnitride.
 — Verh. g. Calcium-Siliciumlegg. A. Kolb 64, 342.
2-Stickstoff-1-oxyd. Analyse. Ph. A. Guye 64, 18.
Strontium. Atomgew. Neubest. E. Thorpe, A. G. Francis 66, 400.
Strontiumbromid. Reindarst., Analyse, Dichte. E. Thorpe, A. G. Francis
 66, 403.
Strontiumchlorid. Reindarst., Analyse, Dichte. E. Thorpe, A. G. Francis
 66, 400.
Hydro-sulfate v. Barium u. Calcium. P. Rohland 66, 206.
Sulfide d. Metalle; Gleichgew. het. d. Reakt.: $\text{R}'' + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{RS} + 2\text{H}^+$; Löslich-
 keitsprodukte. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 136.
Sulfo-meta-Borsäure. Bldg. b. d. Einwrk. v. Schwefelwasserstoff a. d. Legg. v.
 Bor m. Mangan u. Eisen. G. Hoffmann 66, 367.

T.

- Tantalite.** Analysen. L. Weiss, M. Landecker 64, 96.
Tantalsäure. Reindarst., Trenng. v. Niobsäure, Titansäure usw. Reaktionen
 qual. L. Weiss, M. Landecker 64, 65.
Teilehengröße d. a- u. b-Zinnsäure (Sn^{IV}). W. Mecklenburg 64, 368.
Tellur. Abscheidg. als Tellur-2-oxyd u. Trenng. v. Selen. Ph. E. Browning,
 W. R. Flint 64, 104.
 — Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 114.
 — Gleichgew. het., s. Legg. u. Verbb. m. Zinn. W. Biltz, W. Mecklenburg
 64, 226.
 — Komplexität d. Elementes, Atomgew. Ph. E. Browning, W. R. Flint
 64, 112.
Tellur-4-chlorid. Hydrolyse. Ph. E. Browning, W. R. Flint 64, 112.
Tellur-2-oxyd. Anwdg. z. Abscheidung v. Tellur u. z. Trenng. v. Selen. Ph.
 E. Browning, W. R. Flint 64, 104.
Tension, s. Dampfdruck.
Tetrachromsäure, s. 4Chromsäure.
Thallium. Leg. m. Blei; Leitverm. elektr., Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Zem-
 ečuzny 64, 149.
Thalliumselenat (Tl^I). Darst. Löslichk. R. Th. Glauser 66, 437.
Thalliumsulfat (Tl^I). Löslichkeit in Schwefelsäure-W.-Gemischen. J. D'Ans
 65, 231.

- Thallium-1-Hydro-1-sulfat** (Ti^{I}). Gleichgew. m. Schwefelsäure-W.-Gemischen. J. D'Ans 65, 231.
- 3-Thallium-1-Hydro-2-sulfat** (Ti^{I}). Gleichgew. m. Schwefelsäure-W.-Gemischen. J. D'Ans 65, 231.
- 2-Thallium-1-sulfid**. Gleichgew. m. Säuren: $2\text{Ti}^{\text{I}} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{S} + 2\text{H}^+$, Temperatureinflufs, Löslichkeitsprodukt. L. Bruner, J. Zawadzki 65, 136.
- Thermalquellen**. Radioaktivität d. Wiesbadener —. F. Henrich 65, 117.
- Thermitverfahren**, s. Aluminothermie.
- Thermochemische Daten**, s. Wärmetönung.
- Titan**. Best., gravimetr. maßanalytisch, kolorimetrisch. Trenng. v. Silicium, Aluminium, Eisen. L. Weiss, H. Kaiser 65, 361.
- Bibliographie. L. Weiss, H. Kaiser. 65, 345.
- amorphes. Darst., Analyse. Dichte. Verbrennungswärme. Spez. Leitvermögen. Chem. Eigenschaften. L. Weiss, H. Kaiser 65, 369.
- geschmolzen. Darst., Analyse, Dichte. Thermochem. Daten. L. Weiss, H. Kaiser 65, 388.
- 2-Titan-3-Aluminium**. Darst., Analyse, Dichte, Verbrennungswärme. L. Weiss, H. Kaiser. 65, 385.
- Titan-2-Kalium-6-fluorid** (Ti^{IV}). Darst., Analyse, Löslichk. L. Weiss, H. Kaiser 65, 353.
- Titansäure**. Trenng. v. Niobsäure u. Tantalsäure. L. Weiss, M. Landecker 64, 75.
- Titan-Stickstoff**. Darst. L. Weiss, H. Kaiser 65, 379.
- Ton**. Adsorptionsverm. P. Rohland 65, 108.
- Bldg. a. Silicatgesteinen, Zusammensetzung verschiedener Sorten. J. M. van Bemmelen 66, 322.
- Trichromsäure**, s. 3 Chromsäure.

U.

- Umwandlungspunkt** von Alkalichloriden. S. Žemežuzny, F. Rambach 65, 403.
- v. Gold-Kobaltlegg. W. Wahl 66, 60.
- Unterkühlung** i. Eisen-Phosphorschmelzen. N. Konstantinow 66, 221.
- Unterphosphorige Säure**, s. Hypo-Phosphorige Säure.
- Unterphosphorsäure**, s. Hypo-Phosphorsäure.

V.

- Vakuumkorrektur** f. d. scheinbare Gewicht eines Salzes. Th. W. Richards, G. P. Baxter 66, 418.
- Vakuumofen** z. Darst. geschmolzener Metalle. L. Weiss, E. Neumann 65, 263.
- Valenz** v. Molybdän i. 3-Molybdän-1-Hydro-7-chlorid-4-Hydrat. A. Rosenheim, F. Kohn 66, 3.
- v. Molybdän i. Molybdäncyaniden. Best. A. Rosenheim, A. Garfunkel, F. Kohn 65, 169.
- Vanadium**. Atomgew. Best. durch Fällung d. Chlors im Vanadium-oxy-3-chlorid (V^{V}). W. Prandtl, B. Bleyer 65, 167.
- Darst., aluminothermisch. R. Vogel, G. Tammann 64, 225.
- Darst., aluminothermisch. m. einem Gemisch v. Aluminium u. Calcium. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 217.
- Vanadium-1-oxy-3-chlorid** (V^{V}). Darst., Dichte, Dampfdichte. W. Prandtl, B. Bleyer 65, 153.
- 2-Vanadium-5-oxyd**. Reduktion, aluminothermisch. W. Prandtl, B. Bleyer 64, 220.
- Verbrennungswärme**, s. Wärmetönung d. Verbrennung.
- Verdampfungswärme**, s. Wärmetönung d. Verdampfung.
- Verwitterung** d. Silicatgesteine i. d. Erdrinde J. M. van Bemmelen 66, 322.
- Volumometer** f. Gase. Ph. A. Guye 64, 7.

W.

- Wärme, spezifische** v. Kolloidlsgg. u. Salzlsgg. F. Doerinckel 66, 20.
 — v. Titan, geschmolzen. L. Weiss, H. Kaiser 65, 397.
 — v. Wolfram, regulinisch. L. Weiss, A. Martin 65, 336.
 — v. Zirkonium, geschmolzen. L. Weiss, E. Neumann 65, 267.
Wärmetönung d. Bildung fester Lösungen der Alkalihalogenide. S. Żemczużny, F. Rambach 65, 424.
 — d. Bildung v. Kohlensulfid. F. Koref 66, 73.
 — d. Bildung v. Natriumnitrat-nitritmischkryst. G. Bruni, D. Meneghini 64, 193.
 — d. Koagulation v. Kolloidlsgg. Fr. Doerinckel 66, 20.
 — d. Reakt.: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} \rightleftharpoons 2\text{HJ} + \text{S}$ u. $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}$; Verdampfungswärme v. Schwefel. F. Pollitzer 64, 121.
 — d. Schmelzens u. d. Umwandlung v. Alkalichloriden. S. Żemczużny, F. Rambach 65, 403.
 — d. Verdampfung von Schwefel. F. Koref 66, 73.
 — d. Verdampfung von Schwefel. Bildungswärme von H_2S . F. Pollitzer 64, 121.
 — d. Verbrennung v. 3-Aluminium-2-Titan. L. Weiss, H. Kaiser 65, 386.
 — d. Verbrennung v. Titan, amorph. L. Weiss, H. Kaiser 65, 375.
 — d. Verbrennung v. Titan, geschmolzen. L. Weiss, H. Kaiser 65, 397.
 — d. Verbrennung v. Wolfram, regulinisch. L. Weiss, A. Stimmelmayer 65, 328.
 — d. Verbrennung v. Zirkonium, geschmolzen. L. Weiss, E. Neumann 65, 269.
Wasser. Radioaktivität d. — d. Wiesbadener Thermalquellen. F. Henrich 65, 117.
 — s. auch Meerwasser.
2-Wasserstoff-3-oxyd. Existenz i. Lösigg. L. Marino 65, 25.
Wasserstoff-per-oxyd. Best. gravimetr. durch Silbermetall. C. C. Perkins 66, 432.
 — Einw. auf *Per*-Manganat u. Chromat i. Lsgg. L. Marino 64, 25.
Wertigkeit, s. Valenz.
Wismut. Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Żemczużny 64, 174.
Wolfram. Darst. d. regulinischen durch Schmelzen i. elektrischen Vakuumofen. Physik. u. chem. Eigenschaften, Dichte, spez. Wärme, Verbrennungswärme. L. Weiss, A. Stimmelmayer 65, 328.
 — Darst.-Verss. a. Wolframsäure. L. Weiss, A. Martin 65, 307.
 — Legg. m. Eisen u. Mangan, dargest. durch Redukt. v. Wolframit. L. Weiss, A. Martin 65, 289.
 — Verwendg., techn. L. Weiss, A. Martin 65, 279.
Wolframate. Bariumsalze, Schmelzelektrolyse. L. Weiss, A. Martin 65, 314.
 — Calciumsalz. Redukt. durch Aluminium. L. Weiss, A. Martin 65, 314.
Wolframit. Analyse. Red. durch Aluminium, Zink, Kohle. L. Weiss, A. Martin 65, 286.
Wolframsäure. Darst. a. Wolframit. Verss. z. Reduktion zu Metall. L. Weiss, A. Martin 65, 299.
 — Elektrolyse v. geschmolzener —. L. Weiss, A. Martin 65, 309.
Wolfram-3-sulfid (W^{VI}). Darst., Verh. g. Kalk. L. Weiss, A. Martin 65, 319.

X.

Xenon. Atomgew. Internat. Atomgew.-Kommiss. 65, 115.

Y.

Ytterbium. Spaltung. F. Wenzel 64, 119.

Z.

Zink. Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Żemczużny 64, 174.
 — Trenng. v. Kupfer m. Nitrosophenylhydroxylamin. H. Biltz, O. Hödtke 66, 426.

- Zink-2chromat-3-Hydrat.** M. Gröger 66, 8.
Zink-3chromat-3-Hydrat. M. Gröger 66, 10.
Zinn. Fliefsdruck. N. Kurnakow, S. Zemežužny 64, 174.
 — Gleichgew. het., s. Legg. u. Verbb. m. Schwefel, Selen, Tellur.
 W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
Zinnchlorid (Sn^{II}). Verh. in alkalischer Lösg. g. Kupfersulfat (Cu^{II}). L. Moser 64, 201.
Zinnsäure (Sn^{IV}). Isomerie. W. Mecklenburg 64, 368.
 — Modifikationen. Darstellung. Verh. als Kolloide. W. Mecklenburg 64, 368.
Meta-Zinnsäure (Sn^{IV}), kolloidale; Darst. Verh. g. Reagentien. W. Mecklenburg 64, 369.
Zinn-1-selenid. Smp., Gleichgew. het. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
Zinn-2-selenid. Gleichgew. het. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
2-Zinn-3-selenid. Gleichgew. het. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
Zinnsulfat (Sn^{II}). Verh. in alkalischer Lösg. g. Kupfersulfat (Cu^{II}). L. Moser 64, 206.
Zinn-1-tellurid. Smp., Gleichgew. het. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
Zinn-1-sulfid. Smp., Gleichgew. het. m. Schmelzen. W. Biltz, W. Mecklenburg 64, 226.
Zirkon, s. Minerale.
Zirkonfavas, s. Minerale.
Zirkonium, Reindarst., Dichte. Spez. Wärme. Verbrennungswärme. Chem. Reaktionen. Analyse. L. Weiss, E. Neumann 65, 254.
Zirkonium-2-hydrid. Darst., Eigensch. L. Weiss, E. Neumann 65, 271.
Zirkonium-2-Kalium-6-fluorid. Darst., Analyse. L. Weiss, E. Neumann 65, 253.
Zirkonium-2-oxyd. Verw. z. Darst. v. Emaille. Hillringhaus, Heilmann 66, 436.
Zirkonium-2-oxyd, geschmolzen. Darst., Ausdehnungskoeffizient, Verwendung. L. Weiss 65, 212.
Zirkonium-2-oxyd, natürliches. Vorkommen, Analysen, Reinigung. Spektroskopische Untersuchung, Dichte, Ausdehnungskoeffizient, Verwendung. L. Weiss 65, 178.
2-Zirkonium-3-oxyd. L. Weiss, E. Neumann 65, 273.

Anmerkung: Mitteilung über Dreiband- und Generalregister. Der Redaktion der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint das in dem Generalregister der Bände 1—50 angewandte Verfahren zur Registrierung der anorganischen Stoffe zur schnellen Auffindung geeignet. Es ist deswegen beschlossen worden, auch die laufenden Dreibandregister (zuerst für die Bände 64—66) nach diesem Verfahren herstellen zu lassen.

Die Herren Professor Dr. A. ROSENHEIM und Privatdozent Dr. I. KOPPEL in Berlin haben die Herausgabe dieser Register im Zusammenhang mit dem später weiter erscheinendem Generalregister übernommen. Im Interesse einer möglichststen Vervollkommnung des Registrierungsverfahrens bitten wir die Fachgenossen Wünsche und Vorschläge an die genannten Herren gelangen zu lassen.

G. TAMMANN. R. LORENZ.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau†, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, W. BILTZ-Clausthal,
B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ
FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., F. HABER-Karlsruhe, W.
HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, K. A.
HOFMANN-München, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf,
N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÖSTER-
Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-
München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-
Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-
Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London,
R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
J. Hoffmann, Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff- und Chlorstrom und über den mutmaßlichen chemischen Charakter der Boride. (16. Febr. 1910.)	361
Edward Thorpe und Arthur Gordon Francis, Das Atomgewicht des Strontiums. Mit 1 Figur im Text. (28. Januar 1910.)	400
O. Hönigschmid, Bemerkungen zu Kolbs Untersuchung über Calciumsilicide, (12. Februar 1910.)	414
Theodore W. Richards und Gregory Paul Baxter, Die Vakuumkorrektur für das scheinbare Gewicht eines Salzes. (22. Februar 1910.)	418
Heinrich Biltz und Otto Hödtke, Über die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitroso-phenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse. (17. März 1910.)	426
Claude C. Perkins, Die gravimetrische Bestimmung von freiem Brom und Chlor, gebundenem Jod und Oxydationsmitteln durch metallisches Silber. (24. Februar 1910.)	432
Hillringhaus und Heilmann, Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emaillendarstellung. (31. März 1910.)	436
R. Th. Glauser, Über Thalloselenat, $(\text{Te}_2\text{SeO}_4)$. (21. März 1910.)	437
Autorenregister für die Bände 64, 65, 66	439
Sachregister für die Bände 64, 65, 66	443

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 66.

Dieses Heft ist ausgegeben am 9. Mai 1910.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 30. April 1910).

- P. Rohland, Über die Absorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisen. IV. (9. April 1910.)
- R. F. Weinland und E. Gussmann, Über Salze einer Hexaacetattripyridin-Trichrombase. (9. April 1910.)
- A. Ch. Sarkar u. J. M. Dutta, Erklärung eines anscheinend unbegrenzten Oxydationsvorganges von organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat. (11. April 1910.)
- G. Masing u. G. Tammann, Über das Verhalten von Li zu Na, K, Sn, Cd, Mg. LXXV. (11. April 1910.)
- F. Mylius, Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. II. (14. April 1910.)
- G. von Hevesy, Über die elektrolytische Darstellung des Rubidiums. (15. April 1910.)
- D. Balareff, Über den gegenseitigen Übergang der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure ineinander beim Erhitzen. (22. April 1910.)
- H. E. Palmer, Die Anwendung von Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zur Bestimmung von Arsen und Antimon. (22. April 1910.)
- Julius Petersen, Über das Filtrat von Schwefelwasserstoffniederschlag. (26. April 1910.)
- W. Prandtl u. B. Bleyer, Über das Atomgewicht des Vanadins. II. (28. April 1910.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Richard Abegg

Professor an der Technischen Hochschule in Breslau

**starb am 3. April bei Köslin infolge eines
Ballonunglücks im 41. Lebensjahre**



Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

***Professor Dr. Richard Lorenz,
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,***

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,
zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.



Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse

in ihrer Anwendung in der Chemie.

Von

Prof. Dr. Gerhard Krüss

und

Dr. Hugo Krüss.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage

bearbeitet von

Dr. Hugo Krüss und Dr. Paul Krüss.

Mit 52 Abbildungen im Text.

Preis M. 8.—.

Wohlwill, Emil:

Galilei und sein Kampf für die copernicanische Lehre Band I: Bis zur Verurteilung der copernicanischen Lehre durch die römischen Kongregationen. M. 14.—.

Strunz, Dr. Franz:

Beiträge und Skizzen zur Geschichte der Naturwissenschaften. M. 5.—.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

